Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

184. BAND, 3. HEFT

MIT 12 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 27. OKTOBER 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, 1, Postfach 3027
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 184 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen

Seite

Nickel, H., und A. Pflugmacher, Ein Beitrag zum spektrochemischen Problem der Beeinflussung der Linienintensität durch Unterschiede in der chemischen Bindung. Mit 2 Textabbildungen 161

Ziegler, M., und H.-D. Matschke, Extraktiv-photometrische Trennverfahren für Gold. II. Die Extraktion von Gold als Polyäthylenglykolgoldbromid. Mit 3 Textabbildungen 166

Mukerjee, H. G., Electro-Chromatography in the Study of Ions. Part IV. Estimation of Nickel by Photo-Electric Scanner. With 1 Figure in the Text 170

Rao, K. Bhaskara, Titration of Oxalic Acid with Ceric Sulphate in HCl, $HClO_4$ and HNO_3 Media using Nitroferroin as Indicator 171

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

Ein Beitrag zum spektrochemischen Problem der Beeinflussung der Linienintensität durch Unterschiede in der chemischen Bindung

Von
H. Nickel* und A. Pflugmacher

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. Juni 1961)

Bei quantitativen spektrochemischen Untersuchungsmethoden sind neben den üblichen Parametern verschiedene Störeffekte zu beachten, die infolge ihres variablen Einflusses auf die Linienintensitäten das Gelingen eines Verfahrens in Frage stellen oder zumindest mit hohen Fehlern behaften können. Wie bei der quantitativen Bestimmung von Hauptelementen in Flugstäuben von Nickel und Pflugmacher[8] aufgezeigt wurde und in der Literatur schon wiederholt beschrieben ist, kann die Beeinflussung vor allem auf 1. dritte Partner, 2. Unterschiede in der chemischen Bindung und im kristallographischen Aufbau zwischen Probe und Eichsubstanz und 3. variierende Elektrodenhaltertemperaturen zurückgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird als Beitrag zu Punkt 2. der Einfluß der chemischen Bindung auf die Linienintensität bei mehreren Eisenverbindungen näher untersucht. In anderem Zusammenhang ist auf eine Beeinflussung durch Unterschiede in der chemischen Bindung und Kristallstruktur schon mehrfach hingewiesen worden[2–6].

Unsere Untersuchungen an Flugstäuben ergaben, daß nicht nur durch die Vielzahl der im Analysenmaterial vorhandenen Elemente sondern auch durch die Unterschiede in chemischer und struktureller Zusammensetzung zwischen Analysensubstanz und dem aus Oxidgemischen hergestelltem Standard starke Intensitätsschwankungen hervorgerufen wurden. Das Eisen als eines der Hauptelemente des Flugstaubes erschien besonders geeignet für experimentelle Untersuchungen, da es, wie die mit einem Zählrohrgoniometer aufgenommenen Röntgenbeugungsdiagramme zeigten, als met. Fe, Fe_2O_3, Fe_3O_4 und vermutlich noch als Fe_3C in der Probe vorlag.

Um einen Einfluß dritter Partner auszuschalten, führten wir die Versuche mit chem. reinen Eisenverbindungen durch. Diese wurden mit einem großen Überschuß an spektralreinem Graphit, welcher mit Be-Salz als innerem Standard imprägniert

* *Jetzt*: Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich.

war, vermischt und zu Pastillen verpreßt. Das Beryllium erwies sich wegen seines physikalischen und spektrochemischen Verhaltens als günstiger innerer Standard. Sein Zusatz erfolgte nach dem Verfahren von Seidel u. Eichhoff[10].

Zur Anregung wurde der Gleichstrombogen verwendet, wobei die Preßlinge anodisch geschaltet waren; Gegenelektroden bildeten konisch gespitzte Graphitstifte. Um einerseits den Untergrund weitgehend zu eliminieren und andererseits durch einen stabilisierten Lichtbogen einen kontinuierlichen Stoffabbau im Prüfling zu erreichen, führten wir die Anregung in Argon durch. Die Herstellung der Testgemische erfolgte aus den Eisenverbindungen: Fe met., Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe(OH)_3$ und FeS durch Vermischen mit RW-B-Graphit. Der Eisengehalt war dabei in allen Proben gleich, deshalb mußten die RW-B-Graphit-Konzentrationen variiert werden. Die Mischungsverhältnisse je Preßling ergeben sich aus Tab. 1. Der geringe Be-Standard wurde nicht berücksichtigt.

Tabelle 1

Testgemisch	I Fe met.	II Fe_2O_4	III Fe_2O_3	IV $Fe(OH)_3$	V FeS
Mol-Gew.	55,85	231,55	159,70	106,87	87,92
Prüfmaterial je Preßling (mg)	6,25	8,64	8,94	11,96	9,84
RW-B-Kohle je Preßling (mg)	6,25	3,86	3,56	0,54	2,66
RW-A-Kohle je Preßling (mg)	237,5	237,5	237,5	237,5	237,5
Ges. C-Gehalt je Preßling (%)	97,5	96,5	96,4	95,2	96,1

Zeitlicher Verlauf des Abbrandes

Die Anregung als Funktion der Zeit ergab sich aus aufgenommenen Fahrspektrogrammen. In Abb. 1a sind die unter identischen Bedingun-

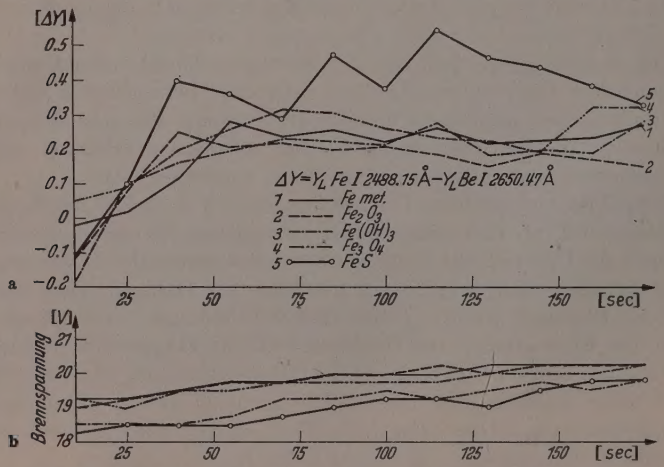


Abb. 1a und b. a Intensitätsverhältnis-Zeitkurven verschiedener Eisenverbindungen bei konstantem Fe-Gehalt; b Spannungs-Zeitkurven

gen registrierten Intensitätsverhältnis-Zeitkurven [$\Delta Y_{Fe/Be} = f(t)$] der 5 Gemische dargestellt. Abb. 1b zeigt die Zeitabhängigkeit der Brenn-

spannung. Aus den Aufnahmen ist zu ersehen, daß der Abbrandverlauf bei den verschiedenen Eisenverbindungen gleichmäßig und ähnlich ist. Eine Ausnahme bildet lediglich die ΔY-Zeitkurve von FeS. Hierbei dürfte sich der unstete Kurvenverlauf aus dem andersartigen thermischen und chemischen Verhalten von FeS ergeben. Auch auf den abweichenden Betrag der Bildungsenthalpie sei in diesem Zusammenhang hingewiesen.

Versuchsergebnisse

In Tab. 2 sind neben den Intensitätsverhältniswerten der untersuchten Eisenverbindungen die Absolutintensitäten der Analysenlinie Fe I 2488,15 Å und der Referenzlinie Be I 2650,47 Å angegeben. Wie man sieht, streuen die $\Delta \bar{Y}_{\bar{x}}$-Daten der Testgemische, die sich jeweils aus 8—12 Einzelaufnahmen ergeben, mit einer relativen Standardabweichung von etwa 6,5% um einen gemeinsamen Mittelwert. Eine Ausnahme bildet wiederum das $\Delta \bar{Y}_{\bar{x}}$-Ergebnis der FeS-Proben. Es wurde daher zur Bildung des Mittelwertes nicht berücksichtigt und soll auch aus den folgenden Betrachtungen ausgeklammert werden. Bemerkenswert ist, daß trotz ähnlicher $\Delta \bar{Y}_{\bar{x}}$-Werte die Absolutintensitäten stark variieren, und zwar entspricht einer steigenden Fe-Intensität eine proportionale Be-Intensitätszunahme (Abb. 2). Das weist darauf hin, daß je nach Eisenverbindung unterschiedliche Substanzmengen in die Anregungszone gelangen. Vergleicht man das chemische Reaktionsverhalten im Kohlebogen mit der Höhe der Absolutintensitäten, so kann man eine gewisse Gesetzmäßigkeit erkennen. Die Intensitäten steigen proportional der

Tabelle 2

Testgemisch	I Fe met.	II Fe_3O_4	III Fe_2O_3	IV $Fe(OH)_3$	V FeS
FP (°C)	1535	1527 Zers.	1562	500—1,5 H_2O	1180 Zers.
$\Delta_B H$ (kcal/mol^{-1})	0,0	—266,9	—198,5	—197,3	—23,1
Kristallform	kub.	kub.	trigon. (rhombo-edrisch)	—	hex.
$\Delta \bar{Y}_{\bar{x}}$: Fe I 2488,15 Å/ : Be I 2650,47 Å	0.149	0.165	0.172	0.155	0.059
s: Standardabweichung	0.015	0.012	0.012	0.017	0.021
V: Varianz	10,1	7,3	7,0	11,0	35,6
Y_L: Fe I 2488, 15Å	0.612	0.700	0.717	0.767	0.812
Y_L: Be I 2650,47 Å	0.463	0.535	0.545	0.612	0.753

Es bedeuten. $\Delta_B H$ = Bildungsenthalpie (18° C); $\Delta \bar{Y}_{\bar{x}}$ = Intensitätsverhältnis-Mittelwert;

$$s = \sqrt{\frac{\sum^{N} \delta i^2}{\frac{1}{N-1}}}$$: Standardabweichung der $\Delta \bar{Y}_{\bar{x}}$-Daten;

$$V = \frac{s \cdot 100}{\Delta \bar{Y}_{\bar{x}}} (\%)$$: Relative Standardabweichung bzw. Varianz.

theoretisch möglichen Gasentbindung. Da die Verdampfung und Anregung nur in getrocknetem Argon (p. a.) durchgeführt wurde, braucht unter den gegebenen Bedingungen, d. h. im großen C-Überschuß und bei der relativ hohen Bogentemperatur nur mit der Bildung von CO als Reaktionsgas gerechnet zu werden. Beim $Fe(OH)_3$ ist natürlich noch die H_2O-Abspaltung und nachfolgende Umsetzung mit der Kohle additiv zu berücksichtigen.

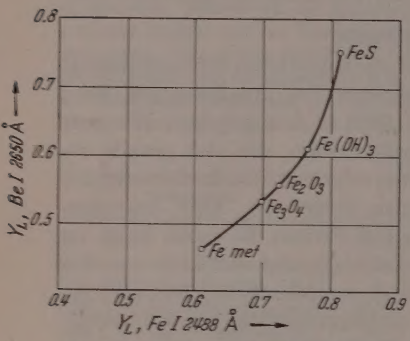


Abb. 2. Der Einfluß der chemischen Bindung auf die Absolutintensitäten der Analysen- und Referenzlinie

Der erhöhte Materialabbau dürfte demnach auf die Bläserwirkung der abströmenden gasförmigen Produkte zurückzuführen sein. In der „Carrier-distillation method" wird eine ähnliche Bläserwirkung durch fraktionierte Destillation einer zugesetzten Verbindung, wie z. B. AgCl, In_2O_3, Ga_2O_3 und andere, erreicht.

Wegen der Überlagerungsmöglichkeiten ist die Deutung der verschiedenen Mechanismen, die die spektralen Anregungsvorgänge beeinflussen können, außerordentlich schwierig. In diesem Fall kann daher über die Einwirkung durch verschiedenartige Kristallstruktur keine Aussage gemacht werden.

Eine Intensitätsbeeinflussung infolge differierender Graphitgehalte in den Testgemischen ist nicht anzunehmen, obwohl sich nach Beobachtungen mehrerer Autoren[1,7,9] schwankende C-Konzentrationen beim spektrochemischen Arbeiten ungünstig auswirken können. Dieser Einfluß dritter Partner dürfte hierbei jedoch wegen des verwendeten hohen Graphitüberschusses (siehe Tab. 1) ausgeschaltet sein. Eine genaue Indikation soll in Kürze mit radioaktiv-markierten Isotopen durchgeführt werden.

Probenvorbereitung und Aufnahmedaten. *Zur Herstellung der Preßgemische* wurden die Testproben mit der 19fachen Gewichtsmenge Be-imprägniertem RW-A-Spektralkohlepulver (0,25% Be, bezogen auf die Testsubstanz) versetzt, 20 min im Achatmörser gemischt und zur vollständigen Homogenisierung noch 10 min in einem Vibrator geschüttelt.

Quarzspektrograph. Fuess 110 M.

Elektroden. Anode, Vierkant-Stabpastille (2,8 × 2 × 20 mm); Kathode, konischer Graphitstift, Ringsdorff „RW-I", ⌀ 5 mm, Länge etwa 30 mm.

Elektroden-Preßgemisch Ringsdorff-Kohle „RW-A" (237,5 mg imprägnierte Kohle und 12,5 mg Testsubstanz); Elektrodenabstand 4 mm.

Spektrographenspalt. Fester Spalt 0,015 mm.

Lichtfilter. Dreistufenfilter mit 100, 50, 20% Transparenz.

Schutzgas. Argon (2,5 l/min).

Quarzküvette nach SEIDEL u. EICHHOFF, 30 mm hoch.
Anregung. Fremdgezündeter Gleichstromdauerbogen (5 A);
Vorfunkzeit 10 sec;
Belichtungszeit 25 sec;
Linienpaar Fe I 2488,15 Å/Be I 2650,47 Å.

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß der chemischen Bindung auf die Linienintensität bei mehreren reinen Eisenverbindungen [Fe met., Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe(OH)_3$ und FeS] untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß trotz unterschiedlicher Fe-Absolutintensitäten aber ähnlichem Verlauf der Fahrspektrogramme [$\Delta Y_{Fe/Be} = f(t)$] die $\Delta Y_{\bar{x}}$-Daten nur geringfügig variierten, da gleichzeitig die Intensität des inneren Standards proportional angehoben wurde. Eine Ausnahme bildete sowohl das zeitliche Abbrandverhalten als auch die Intensitätsdifferenz von FeS. Die Höhe der Absolutintensitätswerte läßt dabei eine eindeutige Beeinflussung durch die chemische Bindung erkennen. Man darf annehmen, daß der verschiedene Materialabbau durch die „Bläserwirkung" der entstehenden Reaktionsgase verursacht wird.

Summary

The influence of chemical bonding on the intensity of lines of several pure compounds [Fe met., Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe(OH)_3$, FeS] was investigated. It could be shown that in spite of different absolute Fe intensities the $\Delta Y_{\bar{x}}$ data varied only slightly, as at the same time a proportional increase occured in the intensity of the inner standard. The high values of absolute intensity reveal a distinct influence of the chemical bonding. It may be assumed that the different decomposition of the material is caused by the reaction gases formed.

Literatur

[1] BARTEL, R., u. A. GOLDBLATT: Spectrochim. Acta **9**, 227 (1957); vgl. diese Z. **165**, 56 (1959). — [2] VAN CALKER, J.: Spectrochim. Acta **5**, 476 (1953); vgl. diese Z. **142**, 204 (1954). — [3] DENNEN, W. H.: Spectrochim. Acta **9**, 89 (1957). — [4] GARTON, F. W. J.: Spectrochim. Acta **9**, 297 (1957); vgl. diese Z. **165**, 64 (1959). — [5] HARTLEIF, G., u. H. KORNFELD: Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 329 (1955); vgl. diese Z. **154**, 200 (1957). — [6] HASLER, M. F., C. E. HARVEY u. F. W. BARLEY: ASTM Proc. **48**, 944 (1948). — [7] HO I-DJEN, u. CHANG KUNG-SOO: Spectrochim. Acta **11**, 205 (1958). — [8] NICKEL, H., u. A. PFLUGMACHER: diese Z. **180**, 401 (1961). — [9] RICARD, R.: Spectrochim. Acta **5**, 417 (1953); vgl. diese Z. **145**, 190 (1955). — [10] SEIDEL, W., u. H. J. EICHHOFF: Spectrochim. Acta **11**, 409 (1958); vgl. auch diese Z. **173**, 421 (1960).

Prof. Dr. ANNELORE PFLUGMACHER, Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Rhein. Westf. Techn. Hochschule Aachen

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Extraktiv-photometrische Trennverfahren für Gold

II. Die Extraktion von Gold als Polyäthylenglykol-Goldbromid*

Von

MAX ZIEGLER und HANS-DIETRICH MATSCHKE

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. Juni 1961)

Während die Flüssig-flüssig-Extraktion von Goldbromid mit Äthern[1] nur aus stark bromwasserstoffsauren Lösungen in quantitativem Ausmaß möglich ist (Äthyläther 3 molar, Isopropyläther etwa 2 molar an HBr), kann Gold(III)-salz unter Verwendung von Polyäthylenglykol und Kaliumbromid innerhalb des p_H-Bereiches 1—4 extrahiert werden.

Polyäthylenglykole (PÄG) sind wie gezeigt wurde[2], zur Extraktion sehr verschiedener Acidokomplexe von Übergangsmetallen anwendbar, die eine hinreichende Komplex-Stabilität aufweisen. Polyäthylenglykol-oxonium-bromoaurat(III): $\left[HO\left(\begin{matrix}H_2\\C\end{matrix}\cdot\begin{matrix}H_2\\C\end{matrix}\cdot\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\right)_n\cdot\begin{matrix}H_2\\C\end{matrix}\cdot\begin{matrix}H_2\\C\end{matrix}\cdot OH\right][AuBr_4]$ fällt aus sauren Gold(III)-salzlösungen, die überschüssiges Bromid enthalten, bei Zusatz von PÄG als orange-braune, schwerlösliche Fällung aus, die in Methylenchlorid leicht löslich ist. Die oben erwähnte Extraktion mit Äthern erlaubt keine Trennung von Kupfer und nur in geringem Umfang von Eisen. Die Bromide dieser Metalle werden leicht extrahiert und stören eine photometrische Messung von Gold in der nichtwäßrigen Phase. Die nachstehend beschriebene Extraktion arbeitet jedoch so selektiv, daß Gold bis zu hohen Verhältnissen Au : Fremdmetall direkt in der nichtwäßrigen Phase photometrisch bestimmt werden kann.

Die Extraktionsbedingungen. Als störende [PÄG]-Übergangsmetallbromide sind Kupfer(II)-salze nur aus stark bromwasserstoffsaurer Lösung mit violetter Farbe und Eisen(III)-salze mit gelbbrauner Farbe extrahierbar. Im p_H-Bereich 1—4 wird auch der Komplex $[PtBr_6]^{2-}$ nicht in störendem Ausmaß ausgeschüttelt. Unter diesen Bedingungen wird Eisen(III)-salz erst beim Vorliegen größerer Mengen Störungen verursachen, jedoch kann das Eisen leicht maskiert werden.

Die Abhängigkeit der Extrahierbarkeit des Goldes vom p_H-Wert ist in Abb. 1 wiedergegeben. Hierbei wurde nach der Arbeitsvorschrift verfahren. Die photometrische Messung der extrahierten Goldmenge

* I. Mitteilung: ZIEGLER, M.: diese Z. **182**, 166 (1961).

erfolgte bei 394 nm, dem Absorptionsmaximum des verhältnismäßig breit verlaufenden Spektrums (Abb. 2)*.

Bei dieser Wellenlänge folgt die Färbung dem Lambert-Beerschen Gesetz (Eichkurve Abb. 3). Als Polyäthylenglykole sind an sich die der Molgewichte 400—6000 benutzbar, jedoch zeitigt die Verwendung von

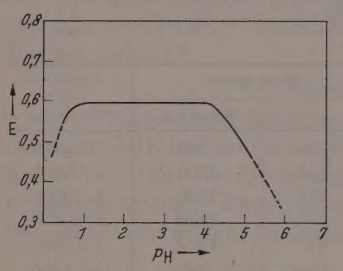


Abb. 1. Abhängigkeit der Extraktion vom p_H-Wert

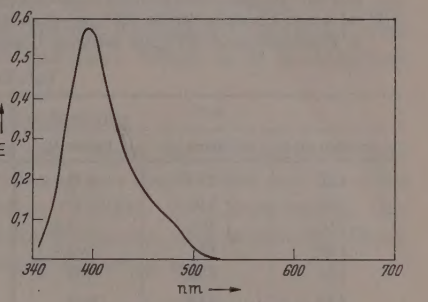


Abb. 2. Absorptionsspektrum des PÄG-bromoaurats(III) in nichtwäßriger Phase

PÄG-1000 die beste Extraktion und wurde daher zu allen Messungen benutzt.

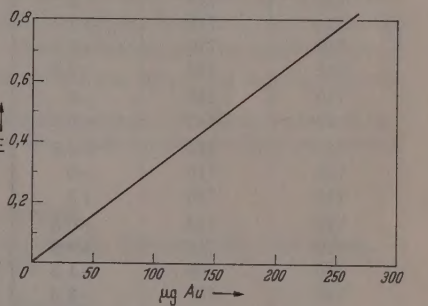


Abb. 3. Eichkurve für die Goldbestimmung. Messung bei 394 nm, l 30 mm

Arbeitsvorschrift. Die Probelösung, die durch Lösen des Probematerials in möglichst wenig Salpetersäure unter Zusatz geringer Mengen konz. Salzsäure erhalten wurde, dampft man zweimal fast bis zur Trockne ein und nimmt jeweils mit wenig konz. Salpetersäure (0,5—1 ml) auf. Nach dem Auffüllen auf ein bekanntes Volumen gibt man einen geeigneten Anteil in einen Schütteltrichter von 250 ml Fassungsvermögen und stellt durch Zusatz von Phosphatpuffer einen p_H-Wert zwischen 0,9 und 1,4 ein. Gei Begenwart von Eisen(III)-salz fügt man soviel Puffer hinzu, bis die gelbe Farbe verschwindet. Nun fügt man 3 ml Kaliumbromidlösung und 3 m Polyäthylenglykollösung hinzu und extrahiert 2—3mal mit je 6 ml Methylenchlorid, das man durch ein Cellulosefilterflocken-Stopffilter in einen Meßkolben von 20 bzw. 25 ml Inhalt filtriert. Die Färbung mißt man gegen einen Extrakt des analogen Blindansatzes bei 394 nm.

Reagentien. *1. Polyäthylenglykol* (Molgewicht 1000**): 20%ige wäßrige Lösung. Das benutzte PÄG soll möglichst farblos löslich sein und keinen „Aldehyd- oder Phenol-Geruch" aufweisen. Gelegentlich unreine Produkte verursachen eine störende Reduktion zu Gold(I)-salz oder Gold. Die Reinigung zu unsauberen oder gelben

* Die Intensität der Färbung ist etwa 15 Std lang konstant.

** Fluka AG/Buchs-Schweiz.

Polyäthylenglykols erfolgt durch Zusatz von Brom zur 20%igen Lösung des Materials, bis zur deutlich gelbbraunen Färbung. Nach dem Stehen über Nacht dampft man die Hauptmenge des überschüssigen Broms durch Aufkochen ab und rührt die Lösung nach Zusatz von pulv. Aktivkohle 0,5 bis 1 Std. Dann saugt man durch ein Papierfilter ab. Die Reagenslösung ist nun völlig geruchlos. Andernfalls wurden zu geringe Mengen Brom oder Aktivkohle zugesetzt.

2. Pufferlösung. 1000 g Dinatriumhydrogenphosphat p. a. (nach SÖRENSEN) und 100 ml konz. Phosphorsäure (85%ig) p. a. werden in 400 ml Wasser gelöst.

3. Kaliumbromid. 25%ige wäßrige Lösung.

Tabelle

Au^{3+}			Fremdionen		Verhältnis Au^{3+}: Fremdion
gegeben µg	gefunden µg	Fehler %		Menge mg	
138	138	±0	Fe^{3+}	530	1: 3700
710	710	±0	Fe^{3+}	3700	1: 5200
710	705	−0,8	Fe^{3+}	7000	1:10000
142	141	−0,8	Fe^{3+}	1480	1:10500
138	138	±0	Fe^{3+}	1480	1:10500
142	142	±0	Co^{2+}	230	1: 1600
710	705	−0,8	Co^{2+}	930	1: 1300
710	718	+1	Ni^{2+}	580	1: 800
710	718	+1	Ni^{2+}	1750	1: 2500
710	710	+0	Ni^{2+}	3890	1: 5300
142	144	+1,5	Ni^{2+}	875	1: 6000
710	710	±0	Mn^{2+}	2200	1: 3000
142	142	±0	Mn^{2+}	782	1: 5500
710	715	+0,8	Cu^{2+}	750	1: 1000
710	710	±0	Cu^{2+}	1500	1: 2000
710	725	+2	Cu^{2+}	3200	1: 4500
710	715	+0,8	Pb^{2+}	400	1: 550
710	715	+0,8	Pb^{2+}	1000	1: 1400
710	700	−1,5	Pb^{2+}	4000	1: 5600
142	137	−3,5	Pb^{2+}	900	1: 6300
710	705	−0,8	Bi^{3+}	15	1: 20
710	710	±0	Bi^{3+}	22	1: 30
710	710	±0	Bi^{3+}	37	1: 50
142	142	±0	Pt^{4+}	0,2	1: 1,5
142	142	±0	Pt^{4+}	0,4	1: 3
142	140	−1,6	Pt^{4+}	1,3	1: 8
710	720	+1,5	Fe^{3+}		
			Mn^{2+}	$Au^{3+}:Fe^{3+}:Mn^{2+}:Cu^{2+}:$	
			Cu^{2+}	$Ni^{2+}:Pb^{2+} =$	
			Ni^{2+}	1:10000:160:1800:700:1400	
			Pb^{2+}		

Anwendbarkeit des Verfahrens. Bei einer Pufferung der Probelösung mit einer genügenden Menge Alkaliphosphat*, die gleichzeitig maskie-

* Bis zu 60 ml des angegebenen Phosphatpuffers. Größere Mengen verursachen eine Extinktionsabnahme.

rend oder fällend auf störende Metallionen einwirkt, können geringe Goldgehalte von Kupfer, Blei, Eisen und in weniger günstigem Maße auch von Wismut abgetrennt werden. Dies gilt noch für Verhältnisse Au:Cu:Pb:Fe:Bi = 1:11000:6000:10000:50. Das Verfahren erscheint somit zur Goldbestimmung in mineralischen Sulfiden, des Eisens, Kupfers und Bleis noch bis zu Goldgehalten um 0,01% brauchbar. Über die erzielbaren Trennungen gibt die Tabelle Aufschluß. Palladium wird ebenfalls als $[PdBr_4]^{2-}$ extrahiert und stört, sofern es in beachtlichen Mengen vorliegt*.

Zusammenfassung

Die Flüssig-flüssig-Extraktion des Goldes als Polyäthylenglykolbromoaurat(III) erlaubt seine Trennung von Kupfer, Blei und Eisen bis zum Verhältnis Au:Fremdmetall = 1:10000. Die Bestimmung des Goldes erfolgt durch Photometrie des Komplexes in nichtwäßriger Phase bei 394 nm und erlaubt die Isolierung von 50 μg Au.

Summary

The liquid-liquid extraction of gold as polyethylene-glycol bromoaurate(III) permits its separation from copper, lead and iron, up to the ratio 1:10 000 (Au:foreign metal). Gold is determined by photometry of the complex in non-aqueous phase at 394 nm. 50 μg Au can be isolated.

Dem Herrn Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danke ich verbindlichst für die gewährte Unterstützung.

Literatur

[1] McBryde, W. A., u. J. H. Yoe: Analyt. Chemistry **20**, 1094 (1948). — [2] Ziegler, M.: diese Z. **171**, 111 (1959/60).

Dr. M. Ziegler,
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen, Hospitalstr. 8—10

* Über seine Abtrennung mit schwerlöslichen Reagentien wird in Kürze berichtet.

Scottish Church College, Calcutta-6, India

Electro-Chromatography in the Study of Ions

Part IV*

Estimation of Nickel by Photo-Electric Scanner

By

HARI GOPAL MUKERJEE

With 1 Figure in the Text

(Received June 23, 1961)

An attempt has been made for the estimation of nickel by photo-electric scanner. The result is more or less satisfactory and lies within $\pm 5\%$.

Experimental Procedure. Three solutions containing 0.08 mg, 0.04 mg and 0.06 mg respectively of nickel per 0.01 ml, were taken in paper stripsA, B and C and subjected to paper electrophoresis for 5 hours under a potential difference of 150 volts. The strips A, B and C after the run were dried, developed with rubeanic acid in ammonia atmosphere and again dried. The strips were then rendered transparent by immersing in a liquid having the same refractive index as the cellulose fibre. The strips were finally freed from the air and were placed between the glass slides of the photo-electric scanner (Bender & Hobein G.m.b.H., München, Germany). The instrument was readjusted to zero and the electrophorogram was moved past the photo-cell, millimeter by millimeter, noting the galvanometer deflections each time.

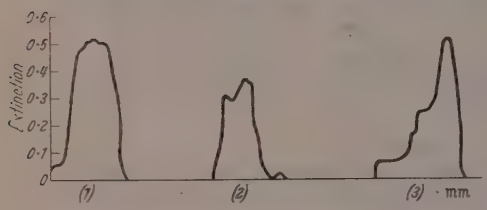


Fig. 1. Estimation of nickel by photo-electric scanner

These extinction values for the strips A, B and C were plotted on a graph paper ruled in millimeters. Separate three curves were thus obtained on the graph paper connecting all the extinction values. These gave characteristic patterns as shown in Fig. 1. The area of each curve (1), (2) and (3) was measured with the aid of a planimeter. The difference in the reading of the vernier before and after moving the tracing pin around the outline multiplied by the area factor (4 sq. mm) gave the area of the curves for the strips A (900 sq. mm), B (461 sq. mm) and C (700 sq. mm).

Table

Electrophorogram containing mg nickel	Area of the characteristic curves sq. mm
0.08	900
0.06	700
0.04	461

* Part III, See H. G. MUKERJEE: Z. analyt. Chem. **167**, 182 (1959).

From the data in the Table it appears that the areas of the curves are directly proportional to the nickel content and the error lies within $\pm 5\%$.

Maki quantitatively analysed small amounts of barium and aluminium, after electrophoretic movement, from the band length on the filterpaper. The band length of the spot was found to be proportional to the sample concentration when the ion was subjected to electrophoresis.

Summary

Quantitative estimation of small amounts of nickel (after electrophoretic movement) from the band on the filterpaper is possible with the help of the photo-electric scanner. The error is within $\pm 5\%$.

Zusammenfassung

Die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Nickel ist möglich durch Papierelektrophorese und anschließende photometrische Auswertung der Papierstreifen. Die Ergebnisse sind auf $\pm 5\%$ genau.

Acknowledgement. The author is indebted to Dr. S. K. Mukerjee, D. Sc., of the Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta-32, for his valuable advice during the progress of the work.

Reference

Maki, M.: Japan Analyst 4, 413 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **151**, 364 (1956).

Prof. H. G. Mukerjee, 3 Lake Place, Calcutta-29 (India)

Mines Branch, Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa (Canada)
Internal Report MS-61-26

Titration of Oxalic Acid with Ceric Sulphate in HCl, $HClO_4$ and HNO_3 Media using Nitroferroin as Indicator

By
K. Bhaskara Rao*

(Received May 16, 1961)

A survey of the literature[1,2,4–7] shows that a satisfactory titration of oxalic acid with ceric sulphate requires the use of high temperature and/or catalyst, or the removal of sulphate ions during the titration. The purpose of high temperature and catalyst or the removal of sulphate

Published by permission of the Director, Mines Branch, Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa, Canada.

* Chief Chemist, Hindusthan Aircraft Ltd., Bangalore, India. At present National Research Council of Canada Post-doctorate Research Fellow, attached to the Mines Branch, Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa, Canada.

ions is only to help the satisfactory functioning of the indicator used, namely ferroin. Consequently it may be expected that the use of a suitable indicator in place of ferroin may provide a more convenient procedure for the titration by avoiding the need for high temperature, catalyst and removal of sulphate ions during the titration. In the present investigation the author has studied this possibility. Nitroferroin has been chosen as a possible advantageous substitute to ferroin in view of its satisfactory functioning as indicator in the titration of oxalic acid with nitrato- and perchlorato-cerate solutions[3]. A comparative study has been made of the suitability of nitroferroin and ferroin as internal indicators in the titration of oxalic acid with ceric sulphate in H_2SO_4, HCl, $HClO_4$ and HNO_3 media.

Experimental

Ceric Sulphate. About 0.1 N solution is prepared from Fisher Certified Reagent grade ceric sulphate. The sulphuric acid concentration of the solution is kept at 0.5—1.0 N. The strength of the solution is determined against sodium oxalate by the potentiometric method of Willard and Young[7].

The 0.01 N ceric sulphate solution is prepared by suitably diluting the decinormal solution with about 0.5 N sulfuric acid.

Sodium Oxalate. Exactly 0.1 N and 0.01 N solutions are prepared from Analar grade sodium oxalate.

Ferroin. A 0.01 M solution is prepared by dissolving 0.595 g of o-phenanthroline monohydrate and 0.278 g of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 100 ml water. One drop of this solution, corresponding to 0.05 ml, requires about 0.05 ml of 0.01 N ceric sulphate solution to produce the colour change of the indicator (from pink to almost colourless) due to oxidation.

Nitroferroin. A 0.01 M solution is prepared by dissolving 0.676 g of nitro o-phenanthroline and 0.278 g of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 100 ml water. One drop of this solution, corresponding to 0.05 ml, requires about 0.1 ml of 0.01 N ceric sulphate solution to produce the colour change of the indicator and the indicator correction is applied accordingly wherever it exceeded 0.01 ml.

In the titration of oxalic acid with ceric sulphate at room temperature without any catalyst or removal of sulphate ions the functioning of ferroin as indicator is not satisfactory due to the slow reduction of oxidised ferroin by oxalic acid. Naturally, nitroferroin can be expected to prove a better substitute for ferroin only if its oxidised form can be reduced by oxalic acid more rapidly than the oxidised ferroin. The author has therefore carried out experiments to study the reduction of the two indicators by oxalic acid under similar conditions. These experiments were planned so that the results could be used ultimately in deciding the suitability of ferroin and nitroferroin as indicators in the titration of oxalic acid with ceric sulphate in different acids and at different acidities.

The procedure adopted in these experiments was as follows: 0.1 ml of 0.01 M indicator solution is added to about 100 ml water, acidified with the requisite amount of the desired acid and oxidised by one drop of 0.1 N ceric sulphate solution.

Then one drop of 0.1 N sodium oxalate solution is added and the colour change of the indicator observed as a measure of reduction of the oxidised indicator by oxalic acid. The observations are summarised in Table 1.

Table 1. *Effect of Type and Concentration of the Acid Used on the Reduction of Oxidised Ferroin and Nitroferroin by Oxalic Acid*

Reaction medium	Observations on the colour change of the indicator	
	Ferroin	Nitroferroin
0.25 N HCl	pink colour immediately	intense pink colour immediately
0.50 N HCl	pink colour immediately	intense pink colour immediately
1.0 N HCl	light pink colour immediately	pink colour immediately
2.0 N HCl	no pink colour in 5 min	light pink colour immediately
4.0 N HCl	no pink colour in 5 min	no pink colour in 5 min
0.25 N $HClO_4$	pink colour immediately	intense pink colour immediately
0.50 N $HClO_4$	pink colour immediately	intense pink colour immediately
1.0 N $HClO_4$	light pink colour immediately	pink colour immediately
2.0 N $HClO_4$	very faint pink colour immediately	pink colour immediately
4.0 N $HClO_4$	no pink colour in 5 min	light pink colour immediately
0.25 N HNO_3	pink colour immediately	intense pink colour immediately
0.50 N HNO_3	light pink colour immediately	intense pink colour immediately
1.0 N HNO_3	light pink colour immediately	pink colour immediately
2.0 N HNO_3	no pink colour in 5 min	light pink colour immediately
4.0 N HNO_3	no pink colour in 5 min	light pink colour immediately
0.25 N H_2SO_4	no pink colour in 5 min	very faint pink colour immediately
0.50 N H_2SO_4	no pink colour in 5 min	very faint pink colour immediately
1.0 N H_2SO_4	no pink colour in 5 min	no pink colour in 5 min
2.0 N H_2SO_4	no pink colour in 5 min	no pink colour in 5 min
4.0 N H_2SO_4	no pink colour in 5 min	no pink colour in 5 min

It may be observed from Table 1 that the return of the pink colour of both ferroin and nitroferroin due to the reduction of their oxidised forms by oxalic acid is more rapid in HCl, $HClO_4$ and HNO_3 media than in H_2SO_4 medium under all conditions studied, and is retarded by the increasing concentration of the acids used. The results also show that the reduction of oxidised nitroferroin by oxalic acid (as indicated by the return of the pink colour) is more rapid and takes place in a much wider range of acid concentration than that of oxidised ferroin. Thus it is obvious that nitroferroin is more suitable than ferroin as an indicator in the titration of oxalic acid and it functions much better in HCl, $HClO_4$ and HNO_3 media than in H_2SO_4 medium. However, titrations with ceric sulphate cannot be expected to be conducted in media completely free of H_2SO_4 since ceric sulphate always contains some free H_2SO_4. The author has therefore studied the effect of small amounts of H_2SO_4 on

the reduction of the oxidised indicators by oxalic acid in HCl, $HClO_4$ and HNO_3 media. The procedure adopted is the same except for the addition of H_2SO_4. The findings are reported in Table 2.

Table 2. *Effect of H_2SO_4 on the Reduction of Oxidised Ferroin and Nitroferroin by Oxalic Acid*

Reaction medium	10.0 N H_2SO_4 added	Observations on the colour change of the indicator	
		Ferroin	Nitroferroin
0.5 N HCl	Nil	pink colour immediately	intense pink colour immediately
0.5 N HCl	0.5	light pink colour immediately	pink colour immediately
0.5 N HCl	1.0	very faint pink colour immediately	pink colour immediately
0.5 N HCl	2.0	very faint pink colour in 1 min	pink colour immediately
0.5 N HCl	4.0	no pink colour in 5 min	very faint pink colour immediately
0.5 N $HClO_4$	Nil	pink colour immediately	intense pink colour immediately
0.5 N $HClO_4$	0.5	light pink colour immediately	pink colour immediately
0.5 N $HClO_4$	1.0	very faint pink colour immediately	pink colour immediately
0.5 N $HClO_4$	2.0	very faint pink colour in 1 min	pink colour immediately
0.5 N $HClO_4$	4.0	no pink colour in 5 min	light pink colour immediately
0.5 N HNO_3	Nil	light pink colour immediately	intense pink colour immediately
0.5 N HNO_3	0.5	very faint pink colour immediately	pink colour immediately
0.5 N HNO_3	1.0	very faint pink colour in 1 min	pink colour immediately
0.5 N HNO_3	2.0	very faint pink colour in 5 min	light pink colour immediately
0.5 N HNO_3	4.0	no pink colour in 5 min	light pink colour immediately

It may be seen from Table 2 that the reduction of both oxidised ferroin and nitroferroin (as indicated by the return of pink colour) is retarded by H_2SO_4 even in HCl, $HClO_4$, and HNO_3 media, and the retardation increases with the increasing concentration of H_2SO_4. A comparative study of the results shows that the reduction of oxidised ferroin is more strikingly retarded than that of oxidised nitroferroin. In the presence of even small amounts of H_2SO_4 the reduction of oxidised ferroin by

oxalic acid becomes too slow to enable it to function satisfactorily as indicator in the titration of oxalic acid. On the other hand, oxidised nitroferroin undergoes sufficiently rapid reduction if the overall H_2SO_4 concentration is below 0.1 N. This ability to undergo sufficiently rapid reduction even in the presence of small amounts of H_2SO_4 should enable nitroferroin to function satisfactorily as indicator in the titration of oxalic acid with ceric sulphate without being affected unduly by the sulphate ions derived from the oxidant during the titration.

In view of the above findings the author has carried out actual titrations of oxalic acid with ceric sulphate using nitroferroin as indicator at room temperature without any catalyst or the removal of sulphate ions. It has been found that the proposed indicator performs as expected and permits the titration with almost equal satisfaction in HCl, $HClO_4$ and HNO_3 media. The titration is best carried out under the conditions embodied in the following procedure.

Procedure. Take the oxalic acid to be titrated in a 250 ml conical flask and dilute to about 100 ml with water. Add 1—2 drops of 0.01 M nitroferroin solution and the requisite amount of hydrochloric, perchloric or nitric acid to keep the overall acidity at about 0.5 N. Titrate with 0.1 N or 0.01 N ceric sulphate solution. Conduct the titration dropwise towards the end allowing 10—15 sec between each addition. At the end point the pink colour of the indicator fades rapidly and disappears in 10—15 sec.

Some typical results of the titrations conducted according to the newly proposed procedure in both 0.1 N and 0.01 N solutions are reported in Table 3.

Table 3. *Results of the Titration of Oxalic Acid with Ceric Sulphate Using Nitroferroin as Indicator*

Titrations using 0.1 N $Ce(SO_4)_2$ soln.		Titrations using 0.01 N $Ce(SO_4)_2$ soln.	
Amount of oxalate taken in millimoles	Amount of oxalate found in millimoles	Amount of oxalate taken in millimoles	Amount of oxalate found in millimoles
0.5010	0.5015	0.0501	0.0501
0.4385	0.4385	0.0439	0.0440
0.3758	0.3756	0.0376	0.0375
0.2505	0.2505	0.0250	0.0251
0.1253	0.1256	0.0125	0.0125

It may be observed from Table 3 that the new procedure for the titration of oxalic acid with 0.1 N or 0.01 N ceric sulphate using nitroferroin as indicator gives precise results. The indicator correction is applied as described under the preparation of nitroferroin. The indicator functions more satisfactorily if the overall H_2SO_4 concentration does not exceed about 0.1 N. In the experiments in $HClO_4$ medium the indicator should be added to the titration mixture prior to the acid. Otherwise the concentrated indicator is precipitated by $HClO_4$ and dissolves slowly.

Summary

The suitability of nitroferroin as indicator in the titration of oxalic acid with ceric sulphate has been investigated. It has been found from a comparative study that nitroferroin serves the purpose more satisfactorily and advantageously than ferroin. The use of nitroferroin as indicator avoids the need for high temperature, catalyst, and removal of sulphate ions during the titration and permits a satisfactory titration in HCl, $HClO_4$, and HNO_3 media.

Zusammenfassung

Die Verwendung von Nitroferroin als Indicator bei der Titration von Oxalsäure mit Cer(IV)-sulfatlösung wird untersucht. Nitroferroin läßt sich für diesen Zweck vorteilhafter benutzen als Ferroin, da weder höhere Temperatur noch Katalysator erforderlich sind, Sulfationen nicht entfernt zu werden brauchen und die Titration in salz-, perchlor- oder schwefelsaurer Lösung befriedigend verläuft.

Acknowledgements. The author desires to express his grateful thanks to A. T. Prince, W. R. Inman and C. H. McMaster for their interest in the work and guidance, to the National Research Council of Canada for the award of a Post-doctorate Fellowship, to the Department of Mines and Technical Surveys for providing research facilities and to the Hindusthan Aircraft Ltd., India, for granting study leave.

References

[1] Gaukhman, M. S., and V. F. Stefanovsky: Zavodskaja Laborat. **9**, 493 (1940). — [2] Rao, V. Pandu Ranga, and G. Gopala Rao: Talanta (London) **2**, 370 (1959); cf. Z. analyt. Chem. **175**, 75 (1960). — [3] Smith, G. F., and C. A. Getz: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 304 (1938). — [4] Szebelledy, L., and I. Tanay: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **79**, 441 (1938). — [5] Watson, J. P.: Analyst **76**, 177 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 216 (1952). — [6] Wheatley, V. R.: Analyst **69**, 207 (1944). — [7] Willard, H. H., and P. Young: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1322 (1928); **55**, 3260 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **79**, 360 (1930).

Dr. K. Bhaskara Rao, Chief Chemist, Central Laboratory, Hindusthan Aircraft Ltd., Bangalore-17, India

Victoria (Government) College, Coochbehar (India)

Spectrophotometric Studies on the Zirconium Complex of 2-(3,6-Disulfo-8-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acid

By

SACHINDRA KUMAR DATTA and SACHINDRA NATH SAHA

With 4 Figures in the Text

(Received July 7, 1961)

The chromotropic azo dye 2-(3,6-disulfo-8-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid, abbreviated as DSNADNS and prepared earlier[1] from 1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonic acid and chromotropic acid has been employed for the spectrophotometric determination of thorium[2]. The dye forms a bluish-violet insoluble complex of zirconium at high acid concentration. As the precipitation of zirconium complex is quantitative under specific conditions, the dye may be adopted to the gravimetric determination of zirconium. The violet zirconium complex is not soluble in any common organic solvent, but it readily dissolves in aqueous solutions of various ammonium salts, viz, ammonium carbonate, ammonium acetate, ammonium oxalate, ammonium sulfate etc. and also in pyridine and triethanolamine, forming coloured solutions. The solutions of the zirconium complex in most of the ammonium salts and also in pyridine exhibit very similar absorption spectra and almost identical to those of the free dye in such solvents, indicating thereby a decomposition of the complex in those solutions. But the solution of the complex in triethanolamine appears to be stable, as a single broad absorption peak appears in the 540 nm region, while the free dye in this solvent shows absorption band at 500 nm. The photometric characteristics of the zirconium complex of this dye in different aqueous solutions of ammonium salts and bases have now been investigated with a view to develope possible analytical applications of these materials.

Experimental

Reagents and Chemicals. The dye was prepared by the method described earlier[1]. A stock solution of zirconium was prepared from A. R. zirconium oxychloride and standardised by mandelic acid[3]. Other chemicals were of reagent quality.

Apparatus. Spectrophotometric measurements were made with a Beckman Model DU quartz spectrophotometer in 1 cm cells. A Beckman p_H meter, model H-2, was used for measuring the p_H.

Preparation of the Zirconium Complex

To about 20 ml of zirconium oxychloride solution 2 ml of perchloric acid (60%) are added and heated to 60°C on a hot plate. Then a 2% solution of the dye in water is slowly added, a turbidity appears and soon changes to a blue-violet precipitate with violet fluorescence. The mixture is kept at that temperature for 10 minutes when the precipitate collects at the centre of the beaker. It is filtered immediately in a sintered crucible, washed with 0.01% of the dye and then with cold water and finally with hot 80% alcohol. The precipitate is dried to 110°C to constant weight.

Much precaution should be taken in preparing the zirconium complex. The precipitate of the complex turns colloidal on keeping overnight or on adding a large excess of the reagent. On boiling the precipitate turns gelatinous and decreases in quantity. The complex appears to have a very peculiar and uncommon composition, in which the ratio of the dye to zirconium seems to be 1:5. The results of analysis suggest a formula: $(\text{dye-}Zr_4) \cdot ZrCl_4$.

Solubility Studies of Zirconium Complex

The zirconium complex is insoluble in all common organic solvents and also in butyl phosphate, dibutyl phthalate, mesityl oxide, cresyl phosphate etc. But it was found to be soluble in basic solvents both organic and inorganic and also in aqueous solutions of many salts containing ammonium ion. Thus the complex is highly soluble in ammonium hydroxide giving a bluish violet solution, which on standing or on boiling precipitates zirconium hydroxide. It is soluble in pyridine, mono-, di- and triethanolamine and in hexamine. These solutions appeared to be fairly stable and the solutions of triethanolamine and pyridine showed violet fluorescence. The complex is highly soluble in aqueous solutions of ammonium carbonate, ammonium oxalate and ammonium acetate showing violet colour without any fluorescence. The colour of the solution in ammonium sulphate, ammonium sulfocyanide, ammonium chloride, ammonium phosphate, in which the complex is difficultly soluble, is pink. The pink solution of the chelate in ammonium bifluoride produces white granular precipitate of zirconium fluoride on boiling. The complex is not soluble in aqueous solutions of ammonium nitrate, iodide and bromide.

Study of the Absorption Spectra

As the complex was readily and highly soluble in ammonium carbonate, ammonium oxalate, ammonium acetate, pyridine and triethanolamine, the solution of the complex in these solvents only were prepared for spectral studies. Weighed quantities of the complex were first dissolved in 0.5 M of the ammonium salts in water and then series of solutions of varying zirconium content were prepared by appropriate dilution of these stock solutions. In case of pyridine and triethanolamine, however, a definite quantity of the complex was dissolved in a weighed

amount of the solvent and then diluted with water to a fixed volume. From this stock solution further dilution was made. These solutions were examined spectrophotometrically over the range 400—650 nm in 1 cm quartz cells, against a blank of these same concentration of the solvent as present in the test solutions.

Results and Discussion

Absorption Spectra in Ammonium Oxalate, Acetate and Pyridine

From the study of the spectral curves, shown in Fig. 1, it is observed that the maximum absorption of both the zirconium complex and the dye in ammonium oxalate solution, occurs at 540 nm. It is apparent therefore that the complex is not stable in this solution and the absorption band indicated is due to the dye liberated from the complex. The ammonium acetate solutions of the complex and also the dye in the same solvent show three characteristic absorbance bands, at 470, 490, and 530 nm regions. Here also similar inference may be drawn that the zirconium complex decomposes in ammonium acetate solution and the liberated dye indicates the above bands. The zirconium complex is also unstable in pyridine. Here also the spectra of the complex solution and the dye are similar. The absorption bands of both the complex and the dye in pyridine occur at 550 nm. The displacement of these bands of all these solutions with concentration of zirconium or the dye is negligible. Thus the spectrophotometric study of the zirconium complex in such solutions is limited due to the interference by even a small amount of the free dye if present in the complex and the very slight adherence to Beer's law because of decomposition. The absorption characteristics of such solutions are, therefore, of little analytical importance.

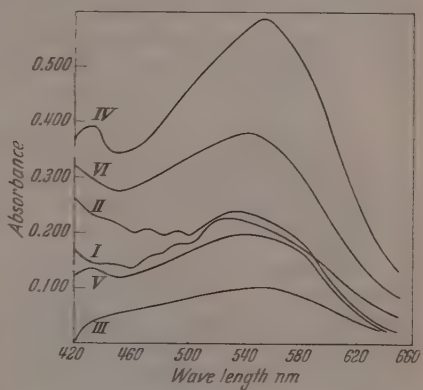


Fig. 1. Absorption spectra of Zr-complex in different solvents. *I* 156 mg dye per litre of 0.03 M ammonium acetate; *II* 47.81 mg Zr in complex per litre of 0.03 M ammonium acetate; *III* 64.98 mg dye in 0.74 M pyridine; *IV* 91 mg Zr in complex per litre of 0.74 M pyridine; *V* 129.96 mg dye per litre of 0.01 ammonium oxalate; *VI* 35.7 mg Zr in complex per litre of 0.01 M ammonium oxalate

Absorption Spectra in Ammonium Carbonate and Triethanolamine

The absorption spectra of the zirconium complex in ammonium carbonate and triethanolamine are very similar but differ somewhat from those in ammonium oxalate, acetate and pyridine solutions.

Table. *Absorption Spectra Data for Zirconium Complex*

Solvent	Conc. of solvent M	pH	Absorbance complex	maxima (nm) dye	Molar extinction coefficient
Ammoniumoxalate	0.01	6.2	540	540	1105
Ammoniumacetate	0.03	5.8	530	530	427
Ammoniumcarbonate	0.2	8.6	540	510—520	823
Pyridine	0.74	7.8	550	550	471
Triethanolamine	0.04	8.6	540	500	686

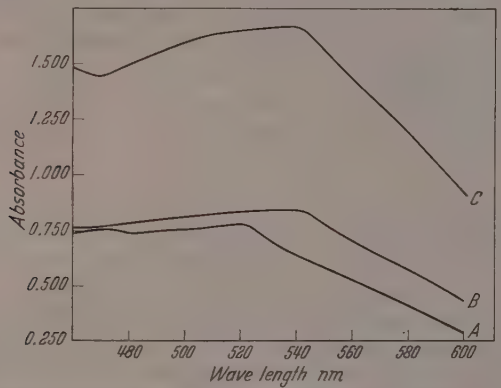


Fig. 2. Absorption spectra of Zr-complex in ammonium carbonate solution. *A* 259.92 mg dye per litre of 0.2 M ammonium carbonate; *B* 92 mg Zr in complex per litre of 0.2 M ammonium carbonate; *C* 184 mg of Zr in complex per litre of 0.2 M ammonium carbonate

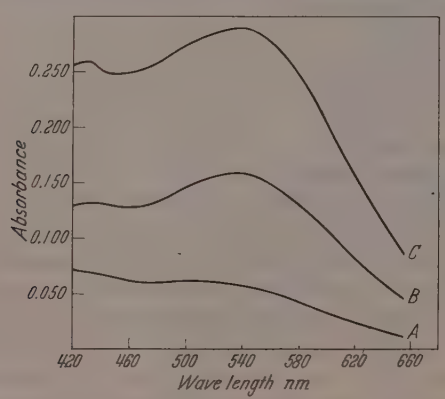


Fig. 3. Absorption spectra of Zr-complex in triethanolamine. *A* 24.7 mg dye per litre of 0.04 M triethanolamine; *B* 22.6 mg of Zr in complex per litre of 0.04 M triethanolamine; *C* 45.2 mg of Zr in complex per litre of 0.04 M triethanolamine

The zirconium complex in ammonium carbonate solution presents an absorption band at 540 nm, whereas similar band due to the dye occurs

at 510—520 nm. In case of triethanolamine solution, the complex shows an absorbance band at 540 nm, while the dye at 500 nm. Although these absorption bands, due to the complex and the dye, in the two solutions are very close, probably the decomposition of the complex in these solutions does not occur readily. As the broad absorbance band of the dye at 500 nm in case of triethanolamine and at 520 nm in ammonium carbonate solution would markedly affect 540 nm band due to the complex, even if a small amount of the free dye is present in the zirconium complex, analytical use of these solutions may be made with extreme care taken in the purification of the complex. The spectrochemical data are summarised in the Table and the spectral curves shown in Fig. 2 and 3. These indicate that the sensitivity of these solutions is very poor, the molar extinction coefficient of the complex in ammonium carbonate is greater than that in triethanolamine.

Analytical Possibilities of the Zirconium-Dye Systems

The possibility of any analytical use of the zirconium complex in ammonium oxalate, acetate and pyridine is ruled out for reasons indicated. Beer's law study does not give concordant result. But in case of ammoniumcarbonate and triethanolamine, such use is practicable, the later proved more useful than the former. Spectrochemical determination of zirconium may be effected by precipitating the zirconium compound of the dye, dissolving in ammonium carbonate or triethanolamine solution and measuring the extinction at 540 nm. Reproducible results were obtained.

Concentration of Solvent. The effect of concentration of the solvent solution ammonium carbonate or triethanolamine containing a definite amount of the zirconium compound of the dye upon absorbance was also studied. It was observed that for ammonium carbonate solution of a concentration varying between 0.04 M to 0.25 M containing 4.6 mg of zirconium per litre practically same absorbance was obtained. For triethanolamine, the concentration may be varied between 0.02 M to 0.5 M for solutions containing the same amount of zirconium; within this range of concentration the optical density remains nearly constant. The concentration of the solvent solutions has, therefore, little effect upon the absorbance of the zirconium complex dissolved. But too high a concentration will, however, interfere and a solution having a very low concentration of these materials will not dissolve the zirconium complex completely.

Beer's Law. Beer's law relationship for the complex in such solutions was studied and the adherence of the absorption data to Beer's law is shown graphically in Fig. 4. It is observed that the law is obeyed within the concentration range of 4 to 25 mg of zirconium per litre in both the cases.

Stability. The solution of the zirconium complex in ammonium carbonate is not very stable, constant results in absorbance values are observed only over a period of about 16 hours but its solution in triethanolamine is stable for about two days. Although the molar extinction coefficient

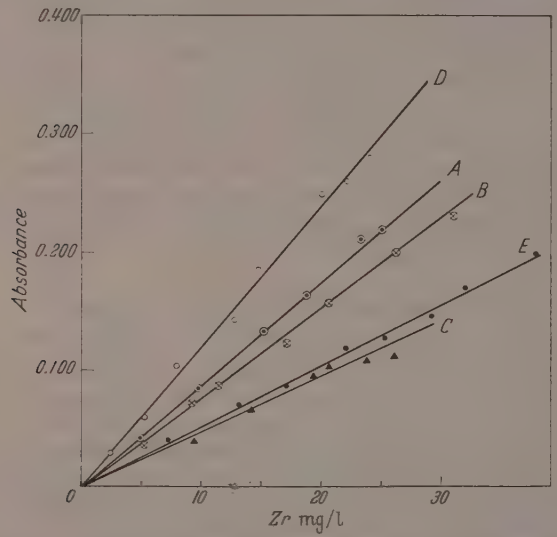


Fig. 4. Beer's law curves for Zr complex in different solvents. *A* in 0.2 M ammonium carbonate; *B* in 0.04 M triethanolamine; *C* in 0.03 M ammonium acetate; *D* in 0.01 M ammonium oxalate; *E* in 0.74 M pyridine

of the complex in triethanolamine is smaller than that in ammonium carbonate solution, the determination of zirconium in the former solution is preferred on account of the stability of the complex in it for a considerable time.

Interferences. As the complex is precipitated by the dye at a very high acid concentration, interferences of a large number of cations, including thorium and rare earths are practically absent. In fact the method presents a potential prospect for the determination of both thorium and zirconium present in a mixture. This will be dealt with in a separate communication. The only disadvantage is that the zirconium complex prepared must be very pure, as contamination of the free dye in it will obscure the result.

Summary

A chromotropic azo dye, DSNADNS, prepared from chromotropic acid and 1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonic acid has been found to produce quantitative precipitation of zirconium in acid medium. The

blue-violet complex formed is insoluble in all organic solvents commonly used for solvent extraction work, but is soluble in a number of liquid organic bases and solutions of ammonium salts in water showing pink to violet colouration. Spectrophotometric studies as to the nature of the complex in pyridine, triethanolamine ammonium acetate, oxalate and carbonate solutions and the analytical possibility of these solutions have been made. The complex appears to decompose in pyridine, ammonium acetate and ammonium oxalate solutions, but it is fairly stable in ammonium carbonate and triethanolamine solutions. The absorbance peaks of the dye in these solutions occur at 500 and 520 nm respectively, while the complex in triethanolamine and ammonium carbonate both shows absorbance maxima at 540 nm. The solution of the complex in these two solvents obeys Beer's law within a concentration range 4 to 25 mg of zirconium per litre. The molar absorbance coefficients of the complex in triethanolamine and ammonium carbonate are respectively 686 and 823, which indicate poor sensitivity. The solution of the complex in the former solvent is more stable than that in the latter and an analytical procedure for the spectrophotometric determination of zirconium, with little interference from foreign ions, may be developed with ease in the triethanolamine solution.

Zusammenfassung

Ein Azofarbstoff der Chromotropsäure, DSNADNS, der aus Chromotropsäure und 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure dargestellt werden kann, ergibt mit Zirkonium in saurer Lösung eine quantitative Fällung. Der blauviolett gefärbte Komplex ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich jedoch in einigen flüssigen organischen Basen sowie wäßrigen Lösungen von Ammoniumsalzen mit rosa bis violetter Färbung. Die Lösungen des Komplexes in Pyridin, Triäthanolamin sowie in Ammoniumacetat, -oxalat und -carbonatlösungen und ihre analytische Verwendbarkeit werden spektrophotometrisch untersucht. In Pyridin sowie in Ammoniumacetat und -oxalatlösungen scheint sich der Komplex zu zersetzen, während er in Triäthanolamin und Ammoniumcarbonatlösungen ziemlich beständig ist. Das Absorptionsmaximum des Farbstoffs in diesen beiden Lösungsmitteln liegt bei 500 bzw. 520 nm, der Komplex weist in beiden Fällen ein Maximum bei 540 nm auf. Das Beersche Gesetz wird in beiden Lösungsmitteln von 4—25 mg Zr/l erfüllt. Der molare Absorptionskoeffizient beträgt 686 bzw. 823. Die Lösung des Komplexes in Triäthanolamin ist stabiler als in Ammoniumcarbonatlösung. Eine spektrophotometrische Bestimmung von Zirkonium, die nur wenig von Fremdionen gestört wird, könnte daher gut in Triäthanolaminlösung durchgeführt werden.

Acknowledgement. The authors are grateful to the Council of Scientific and Industrial Research, India and the Ministry of Scientific Research and Cultural

Affairs, Government of India for financial assistance and grantin-aid. They express their grateful thanks to Dr. A. K. Majumdar, Professor of Inorganic Chemistry, Jadavpur University and Principal, University College of Science, Jadavpur and to Mr. K. C. Mukherjee, Assistent Director of Public Instruction, Government of West Bengal, for their kind advice during the work.

References

[1] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **167**, 105 (1959). — Naturwissenschaften **43**, 250 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 119 (1957). — [2] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **173**, 377 (1960). — [3] Kumins, C. A.: Analyt. Chemistry **19**, 376 (1947); cf. Z. analyt. Chem. **131**, 445 (1950).

Sachindra Kumar Datta, Chemical Laboraties, Victoria (Government) College, Coochbehar, West Bengal (India)

Aus dem analytischen Laboratorium der Pharmazeut. Fakultät Cluj (Rumänien)

Ersatz des Schwefelwasserstoffs in der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse durch neu synthetisierte Mercaptane

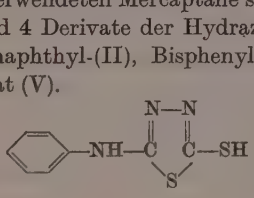
I. Teil

Von

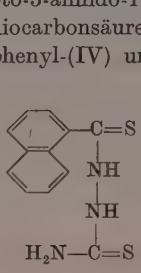
E. Popper, L. Popa, L. Proinov, R. Crăciuneanu und L. Roman

(Eingegangen am 13. März 1961)

Im folgenden soll über die Ergebnisse von Arbeiten * berichtet werden, die wir seit einer Reihe von Jahren in dem Bestreben durchführen, den giftigen und übelriechenden Schwefelwasserstoff als Gruppenreagens in der anorganischen Metallanalyse durch neu synthetisierte Mercaptane zu ersetzen. Die bisher durchgeführten Versuche beziehen sich auf die Metalle Silber, Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer und Cadmium, die im qualitativen Analysengang zur HCl- und H_2S-Gruppe gehören. Die als Reagentien verwendeten Mercaptane sind: 2-Mercapto-5-anilido-1,3,4-thiodiazol (I) und 4 Derivate der Hydrazin-N-N′-bisthiocarbonsäure, nämlich das Mononaphthyl-(II), Bisphenyl(-III), Monophenyl-(IV) und Monoallyl-Derivat (V).

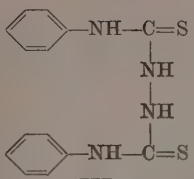


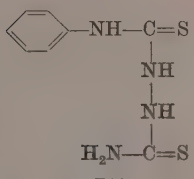
I

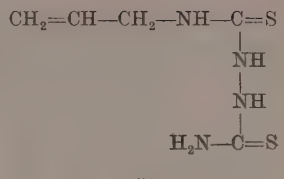


II

* Die Arbeiten sind zum Teil bereits veröffentlicht worden[1–18].


III


IV


V

Die Mercaptane lassen sich leicht in Anlehnung an früher beschriebene Methoden synthetisieren[19]. Sie sind alle in Alkohol löslich, die alkoholischen Lösungen sind einige Monate beständig. Die Reaktionen der Mercaptane mit den Metallsalzen sind sehr empfindlich, so daß man bei qualitativen Reaktionen mit geringen Reagensmengen auskommt und quantitativ meist im Mikromaßstab arbeiten kann.

Versuchsteil

Reagentien. *Mercaptanlösung.* Man löst 1 g der Mercaptane in 100 ml Äthanol, filtriert wenn nötig und bewahrt die Lösung in gut verschlossener Flasche im Dunkeln auf, um Oxydation durch den Luftsauerstoff zu den Disulfiden zu vermeiden.

Natriumsalz. Man versetzt 1 g Mercaptan mit etwa 40 ml 0,1 n Natronlauge in kleinen Anteilen unter Umrühren mit einem Glasstab, verdünnt mit ungefähr 60 ml Wasser, erwärmt leicht und filtriert vom ungelösten überschüssigen Mercaptan ab. Die Lösung ist sehr luftempfindlich und läßt sich höchstens 3—4 Tage im Dunkeln unzersetzt aufbewahren. Am besten wird sie jeweils unmittelbar vor Gebrauch frisch bereitet.

Reaktionen der Metalle mit den Mercaptanen

Beim Versetzen der Metallsalzlösungen mit den Lösungen der Mercaptane fallen im allgemeinen weiße bis gelbe kristalline oder kolloide Niederschläge aus, die sehr wahrscheinlich einfache Metallsalze und keine komplexen oder innerkomplexen Verbindungen sind. Silber bildet mit den Reagentien II, III, IV und V 2 Reihen von Salzen, nämlich Ag_1-Salze (gelblich) und Ag_2-Salze (braunschwarz). Mit dem Reagens I entsteht weißes kristallines Mercaptid. Von den Kupfermercaptiden scheint nur die Verbindung mit dem Reagens I existenzfähig zu sein. Mit den anderen Reagentien scheidet sich unmittelbar schwarzes Kupfersulfid ab. Bei Silber, Blei, Quecksilber und Wismut bilden sich die Metallsulfide, wenn man Lauge, in einigen Fällen auch Ammoniak auf die Mercaptide einwirken läßt. Im übrigen gibt es unter den verschiedenen Mercaptiden recht charakteristische Unterschiede in ihrem Verhalten gegen Säuren, Lauge, Ammoniak und Kaliumcyanid. Einzelheiten sind aus der Tab. 1 zu entnehmen. Wir hoffen, diese Unterschiede zur Ausarbeitung von qualitativen und vielleicht auch quantitativen Trennungsmethoden der Metalle verwerten zu können. Angaben über die Beschaffenheit der Niederschläge sowie über die Empfindlichkeit der Fällungsreaktionen sind auch in Tab. 2 enthalten.

Tabelle 1. *Das Verhalten der Mercaptide gegen einige übliche Reagentien*

Element	HNO_3 konz.	HNO_3 verd.	HCl konz.	HCl verd.	NaOH verd.	NH_4OH konz.	KCN	Reagens
Ag	löslich in der Kälte	unlöslich	unlöslich	unlöslich	—	unlöslich	löslich	I
	löslich in der Wärme	teilweise löslich in der Wärme	unlöslich	unlöslich	Ag_2S-Fällung	unlöslich	löslich	II
	löslich in der Wärme	teilweise löslich in der Wärme	unlöslich	unlöslich	Ag_2S	unlöslich	löslich	III
	löslich in der Kälte	teilweise löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	unlöslich unlöslich	Ag_2S	Ag_2S	teilweise löslich	IV
	löslich in der Kälte	teilweise löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	unlöslich	Ag_2S	Ag_2S	teilweise löslich	V
Pb	löslich in der Wärme	teilweise löslich in der Wärme	löslich in der Kälte	teilweise löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	unlöslich	unlöslich	I
	löslich in der Kälte	zersetzt sich in der Kälte	Reagens wird abgeschieden	zersetzt sich in der Wärme	PbS	unlöslich	unlöslich	II
	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	zersetzt sich in der Kälte	PbS	unlöslich	unlöslich	III
	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	PbS	unlöslich	unlöslich	IV
	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	PbS	unlöslich	unlöslich	V
Hg	löslich in der Kälte	zersetzt sich in der Kälte	teilweise löslich in der Wärme	teilweise löslich in der Wärme	—	unlöslich	löslich	I
	löslich in der Kälte	zersetzt sich in der Kälte	teilweise löslich in der Wärme	unlöslich	HgS	HgS	löslich	II
	löslich in der Kälte	zersetzt sich in der Kälte	teilweise löslich in der Wärme	teilweise löslich in der Wärme	HgS	HgS	löslich	III
	löslich in der Kälte	zersetzt sich in der Kälte	teilweise löslich in der Wärme	unlöslich	HgS	HgS	löslich	IV
	löslich in der Kälte	zersetzt sich in der Kälte	teilweise löslich in der Wärme	unlöslich	HgS	HgS	löslich	V

	löslich in der Kälte	teilweise löslich in der Wärme	teilweise löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	$Cd(OH)_2$-Abscheidung in der Wärme	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	I
	löslich in der Kälte	löslich in der Kälte	löslich in der Kälte	teilweise löslich in der Wärme	$Cd(OH)_2$ in der Wärme	unlöslich	löslich in der Kälte	II
Cd	löslich in der Kälte	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	unlöslich	$Cd(OH)_2$ in der Wärme	unlöslich	teilweise löslich in der Wärme	III
	löslich in der Kälte	teilweise löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	$Cd(OH)_2$ in der Wärme	unlöslich	unlöslich	IV
	löslich in der Kälte	löslich in der Kälte	löslich in der Kälte	löslich in der Kälte	$Cd(OH)_2$ in der Wärme	unlöslich	löslich in der Kälte	V
	löslich in der Kälte	löslich in der Wärme	löslich in der Kälte	löslich in der Wärme	—	unlöslich	unlöslich	I
	löslich in der Kälte	löslich in der Wärme	löslich in der Kälte	zersetzt sich in der Kälte	Bi_2S_3	unlöslich	unlöslich	II
Bi*	löslich in der Kälte	löslich in der Wärme	löslich in der Kälte	zersetzt sich in der Kälte	Bi_2S_3	unlöslich	unlöslich	III
	löslich in der Kälte	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	zersetzt sich in der Kälte	löslich in der Wärme	unlöslich	unlöslich	IV
	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	Bi_2S_3	unlöslich	unlöslich	V
Cu**	löslich in der Wärme	teilweise löslich in der Wärme	löslich in der Wärme	teilweise löslich in der Wärme	CuS	löslich	löslich	I

* Alle Mercaptide des Wismuts sind löslich im Überschuß des Fällungsmittels.

** Mit den Reagentien II bis V gibt Kupfer sofort Niederschläge von Kupfer(II)-sulfid.

Tabelle 2

Element Literatur	Aussehen der Niederschläge	Fehlergrenzen der Bestimmungen	Bestimmungs-empfindlichkeit	Bestimmungs-methode	Statistisches Ergebnis	Reagens
$Ag^{8,13}$*	weiß, krist.	− 0,37 + 0,33	8 µg/ml	Makro	$M = 100{,}07$; $S^2 = 3{,}98 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 1{,}18 \cdot 10^{-1}$; $n = 13$	I
$Hg^{4-6,16}$	gelb, krist.	− 0,52 + 0,59	$1:10^{-4}$	Halbmikro	$M = 99{,}93$; $S^2 = 1{,}18 \cdot 10^{-1}$ $P\% = 0{,}25$; $n = 10$	I
	gelb, krist.	− 0,95 + 0,70	$1:10^{-4}$	Mikro	$M = 100{,}05$; $S^2 = 3{,}5 \cdot 10^{-1}$ $P\% = 5{,}4 \cdot 10^{-1}$; $n = 7$	I
	gelb, krist.	− 0,39 + 0,35	—	Halbmikro	$M = 100{,}09$; $S^2 = 6{,}1 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 1{,}13 \cdot 10^{-1}$; $n = 20$	II
	gallertartig	—	—	—	—	III
	gallertartig	− 0,52 + 0,32	—	Halbmikro	$M = 99{,}95$; $S^2 = 8{,}31 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 1{,}9 \cdot 10^{-1}$; $n = 12$	IV
	gelb	− 0,45 + 0,47	—	Halbmikro	$M = 100{,}02$; $S^2 = 9{,}77 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 0{,}16$; $n = 18$	V
$Pb^{1-3,7,9,15}$	gelb, amorph	− 0,23 + 0,14	—	Makro	—	I
	gelb, amorph	− 0,60 + 0,70	6 µg/ml	Mikro	—	I
	gelb, amorph	− 0,28 + 0,40	0,1 µg/ml	Makro	$M = 100{,}03$; $S^2 = 2{,}84 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 8{,}34 \cdot 10^{-2}$; $n = 18$	II
	gelb, amorph	− 0,10 + 0,50	5 µg/ml	Halbmikro und Mikro	$M = 100{,}95$; $S^2 = 7{,}17 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 2{,}72 \cdot 10^{-1}$; $n = 6$	II
	gelb, krist.	− 0,32 + 0,36	200 µg/ml	Halbmikro und Makro	$M = 100{,}17$; $S^2 = 5{,}1 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 1{,}42 \cdot 10^{-1}$; $n = 12$	III
	gelb, krist.	− 0,90 + 0,90	10 µg/ml	Halbmikro	$M = 99{,}54$; $S^2 = 7{,}88 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 3{,}23 \cdot 10^{-1}$; $n = 6$	IV
	gelb, krist.	− 0,34 + 0,35	30 µg/ml	Makro	$M = 100{,}02$; $S^2 = 2{,}83 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 1{,}05 \cdot 10^{-1}$; $n = 13$	V
	gelb, krist.	− 1,16 − 0,20	30 µg/ml	Halbmikro	$M = 99.72$; $S^2 = 5{,}43 \cdot 10^{-1}$ $P\% = 1{,}34 \cdot 10^{-1}$; $n = 6$	V

Bi^{14}	orangegelb	$-0{,}8 \cdot 10^{-5}$ $+30 \cdot 10^{-5}$	0,6 µg/ml	colorimetrisch	reagiert genauso mit allen anderen Reagentien	I
	gelbgrün, best. als Oxid	−0,67 +0,25	—	Makro	$M = 99{,}93$; $S^2 = 1{,}4 \cdot 10^{-1}$ $P\% = 2{,}8 \cdot 10^{-1}$; $n = 9$	I
	CuS, schwarz, best. als Oxid	−0,50 +0,35	—	Makro	—	III
$Cu^{17,18}$	CuS, schwarz, best. als Oxid	−0,50 +0,25	—	Makro	$M = 99{,}80$; $S^2 = 8{,}5 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 2{,}2 \cdot 10^{-1}$; $n = 9$	II
	CuS, schwarz, best. als Oxid	−0,50 +0,50	—	Halbmikro	$M = 99{,}88$; $S^2 = 1{,}35 \cdot 10^{-1}$ $P\% = 2{,}8 \cdot 10^{-1}$; $n = 9$	IV
	CuS, schwarz, best. als Oxid	−0,40 +0,50	—	Halbmikro	$M = 99{,}90$; $S^2 = 1{,}23 \cdot 10^{-1}$ $P\% = 2{,}6 \cdot 10^{-1}$; $n = 9$	V
	weiß, krist.	−0,28 +0,27	—	Halbmikro	$M = 99{,}99$; $S^2 = 5{,}63 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 3{,}89 \cdot 10^{-1}$; $n = 15$	I
	weiß, amorph	−0,08 +0,28	— —	Halbmikro	$M = 100{,}12$; $S^2 = 2{,}64 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 1{,}01 \cdot 10^{-1}$; $n = 12$	I_{Na}
	weiß, amorph	−0,05 +0,94	—	Halbmikro	—	II
Cd^{10-12}	weiß, amorph	—	—	—	—	III
	weiß, amorph	−0,19 +0,31	20 µg/ml	Makro	$M = 100{,}14$; $S^2 = 2{,}12 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 1{,}07 \cdot 10^{-1}$; $n = 9$	IV
	weiß, amorph	−0,88 +0,70	20 µg/ml	Halbmikro	$M = 99{,}70$; $S^2 = 3{,}22 \cdot 10^{-1}$ $P\% = 7{,}08 \cdot 10^{-1}$; $n = 5$	IV
	weiß, amorph	−0,43 +0,34	6 µg/ml	Halbmikro	$M = 99{,}91$; $S^2 = 6{,}68 \cdot 10^{-2}$ $P\% = 1{,}64 \cdot 10^{-1}$; $n = 12$	V

* Nähere Untersuchungen über die Reaktionen und Bestimmungsmöglichkeiten mit den Reagentien II bis V liegen bisher nicht vor.

Quantitative Metallbestimmungen in Form der Mercaptide

Arbeitsweise. Man versetzt die zu untersuchende Lösung, die die Metalle als Nitrate, Sulfate, Acetate, in einigen Fällen auch als Chloride enthalten kann, mit etwa 10 ml Äthanol, erwärmt auf dem Wasserbad und fügt die vorher erwärmte Reagenslösung tropfenweise unter ständigem Rühren mit einem Glasstab zu, bis vollständige Fällung eingetreten ist. Man läßt den Niederschlag im bedeckten Becherglas 5—10 min auf dem Wasserbad absitzen, filtriert ihn dann in einen Filtertiegel, wäscht zuerst mit 50%igem, dann mit 90%igem Äthanol, schließlich mit 3—5 ml Äther, trocknet im Vakuum und wägt.

Zu den Testanalysen verwendeten wir gemessene Mengen von Metallsalzlösungen, deren Gehalt sehr sorgfältig nach gravimetrischen Standardmethoden, zum Vergleich auch konduktometrisch festgestellt wurde.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der von uns durchgeführten Makro-, Halbmikro- und Mikrobestimmungen mit den bei etwa 15—20 Parallelbestimmungen beobachteten Fehlergrenzen zusammengestellt. In vielen Fällen sind auch die Ergebnisse der statistischen Auswertung mitgeteilt. Dort wo die Resultate für Mikrobestimmungen nicht angegeben sind, soll das nicht heißen, daß das Verfahren im Mikromaßstab unbrauchbar ist, sondern nur, daß es bisher nicht ausgeführt wurde.

Man erkennt, daß die Bestimmungsmethoden meist sehr befriedigende Resultate liefern. Inwieweit sie sich zur Analyse praktisch vorkommender Materialien eignen, sollen die weiteren Untersuchungen zeigen, die systematisch weitergeführt werden.

Zusammenfassung

Fünf neu synthetisierte Mercaptane wurden auf die Möglichkeit hin untersucht, den Schwefelwasserstoff als Gruppenreagens in der qualitativen und quantitativen Metallanalyse zu ersetzen, und zwar zunächst in der Analyse von Silber, Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer und Cadmium. Die Mercaptane geben mit den Metallen im allgemeinen in empfindlicher Reaktion Niederschläge der entsprechenden Mercaptide, die sich in ihrem Verhalten gegen Säuren, Lauge, Ammoniak oder Kaliumcyanid zum Teil charakteristisch voneinander unterscheiden. Auf Grund der Fällungsreaktionen können die Metalle im Makro-, Halbmikro- und Mikromaßstab einfach und mit guter Genauigkeit quantitativ bestimmt werden.

Literatur

[1] Popper, E.: Clujul Medical **1957**, 151. — [2] Popper, E., N. Ariton u. R. Crăciuneanu: Farmacia **1957**, 299. — [3] Popper, E., N. Ariton u. R. Crăciuneanu: Studii Cercetări Chim. (Cluj) **7**, 85 (1956); vgl. diese Z. **164**, 261 (1958). — [4] Popper, E., N. Ariton, L. Proinov u. R. Crăciuneanu: Farmacia **6**, 491 (1959). — [5] Popper, E., N. Ariton, L. Proinov u. R. Crăciuneanu: Rev. Chim. (Bucarest) **8**, 594 (1957); vgl. diese Z. **166**, 137 (1959). — [6] Popper, E., R. Crăciuneanu u. N. Ariton: Rev. Chim. (Bucarest) **9**, 216 (1958). — [7] Popper, E., V. Junie u. L. Popa: Studii Cercetări Chim. (Cluj) **7**, 89 (1956); vgl. diese Z. **164**, 261 (1958). — [8] Popper, E., L. Popa, V. Junie u. L. Roman: Clujul Medical

1960, 99. — [9] POPPER, E., L. POPA, V. JUNIE u. L. ROMAN: Farmacia **6**, 423 (1958); vgl. diese Z. **171**, 64 (1959/60). — [10] POPPER, E., L. POPA, V. JUNIE u. L. ROMAN: Rev. Chim. (Bucarest) **8**, 714 (1957); vgl. diese Z. **163**, 135 (1958). — [11] POPPER, E., L. POPA, V. JUNIE u. L. ROMAN: Rev. Chim. (Bucarest) **9**, 300 (1958). — [12] POPPER, E., L. POPA, V. JUNIE u. L. ROMAN: Rev. Chim. (Bucarest) **9**, 302 (1958). — [13] POPPER, E., L. POPA, V. JUNIE u. L. ROMAN: Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 44 (1960); vgl. diese Z. **177**, 62 (1960). — [14] POPPER, E., L. POPA, V. JUNIE u. L. ROMAN: Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 341 (1960); vgl. diese Z. **179**, 375 (1961). — [15] POPPER, E., L. POPA, V. JUNIE u. L. ROMAN: Studii Cercetări Chim. (Cluj) **8**, 269 (1957); vgl. diese Z. **167**, 286 (1959). — [16] POPPER, E., L. POPA, L. PROINOV u. R. CRĂCIUNEANU: Farmacia **9**, 19 (1961). — [17] POPPER, R., L. PROINOV u. R. CRĂCIUNEANU: Rev. Chim. (Bucarest) **10**, 349 (1959); vgl. diese Z. **175**, 362 (1960). — [18] POPPER, E., L. PROINOV u. R. CRĂCIUNEANU: Rev. Chim. (Bucarest) **10**, 527 (1959). — [19] SILBERG, A., I. SIMITI, N. COSMA u. I. PROINOV: Studii Cercetări Chim. (Cluj) **8**, 1 (1957).

Prof. Dr. E. POPPER, Analytisches Laboratorium, Facultatea de Farmacie, Cluj (Rumänien)

Institut für Allgemeine Chemie, Landwirtschaftliche Hochschule Olsztyn (Polen)

Über eine neue Farbreaktion auf Ascorbinsäure

Von

VIKTOR WAWRZYCZEK

(Eingegangen am 10. Juli 1961)

Die Reduktionseigenschaften der Ascorbinsäure sind zur quantitativen Bestimmung von anderen Substanzen ausgewertet worden[1,2,4,7], die ihrerseits wiederum grundlegend für weitere Nachweismethoden[12–15] und mengenmäßige Bestimmungsmethoden[3,6,8,10,11,14] von Ascorbinsäure selbst sind. Nicht alle diese Methoden sind spezifisch. Das Reagens von TILLMANS[14] (2,6-Dichlorphenolindophenol) und auch Methylenblau, in Anwendung nach MARTINI[8], werden unter dem Einfluß von einigen Zuckern, insbesonders von Glucose, ebenfalls reduziert. Ähnlich verhält sich auch wäßrige Kaliumpermanganatlösung, die sowohl unter dem Einfluß von Ascorbinsäure als auch von Glucose ihre Färbung verliert. Ein sehr spezifisches Reagens zum Nachweis von Ascorbinsäure ist dagegen die Osmiumsäure. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

Osmiumsäure findet besonders bei der Herstellung von verschiedenen Reagentien zur Fixierung mikroskopischer Präparate Anwendung. Zu den bekanntesten unter ihnen gehören die Reagentien von ALTMANN, BUNGER, JOHNSON u. FLESCH. In der analytischen Chemie wird Osmiumsäure seltener angewandt. GÜRBER[5] bediente sich ihrer zum Nachweis von Indican im Urin und MULON[9] zum Nachweis von Adrenalin.

Arbeitsvorschrift. *Reagentien.* Frisch zubereitete wäßrige Ascorbinsäure p.a. verschiedener Konzentration, 2%ige wäßrige Osmiumsäurelösung p.a.

Ausführung. 0,5—1 ml wäßrige Ascorbinsäurelösung wird in einem kleinen Reagensglas mit 1—2 Tropfen 2%iger wäßriger Osmiumsäurelösung versetzt. Je nach dem Konzentrationsgrad der Ascorbinsäure tritt eine violette oder eine dunkel stahlblaue, ins Violette weisende Färbung ein, die sich mit Äther, Chloroform oder Amylalkohol nicht ausschütteln läßt.

Die Färbung ist dauerhaft und verschwindet weder bei Zugabe von organischen Säuren (Oxalsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Malonsäure) noch von anorganischen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure); sie geht auch nicht bei Zusatz von Ammoniak, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid zurück. Mit Hilfe dieser Reaktion lassen sich 8 μg Ascorbinsäure in 1 ml Lösung in Gegenwart der häufig vorkommenden Kohlenhydrate wie: Glucose, Galaktose, Fructose, Saccharose, Ramnose, Maltose, Ribose, Raffinose und Arabinose nachweisen. In Anwesenheit von organischen Säuren, wie sie in Obst auftreten, (Citronen-, Äpfel-, Wein- und Malonsäure) tritt in der Regel eine bräunliche Färbung mit violetter Tönung ein.

Unter dem Einfluß von Osmiumsäure oxydiert sich Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure. Osmiumsäure selbst wird dabei zu Osmiumdioxid reduziert; je nach dem Dispersitätsgrad von OsO_2 färbt sich die Lösung violett, bräunlich oder stahlblau mit violetter Tönung. Die sich bildenden größeren Kolloidteilchen von Osmiumdioxid lassen eine colorimetrische Bestimmung der Farbtiefe nicht zu.

Zusammenfassung

Mit Hilfe von Osmiumsäure kann Ascorbinsäure in Gegenwart verschiedener Kohlenhydrate nachgewiesen werden, insbesondere auch in Gegenwart von Glucose, die andere zum Nachweis von Ascorbinsäure angewandte Reagentien zu reduzieren vermag. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt 8 μg Ascorbinsäure in 1 ml Lösung. Je nach der Konzentration tritt eine violette, bräunliche oder eine stahlblaue ins Violett weisende Färbung ein.

Literatur

[1] Ammon, K., u. K. Hinsberg: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **239**, 207 (1936). — [2] Cicalten, V.: C. R. Soc. biol. **128**, 326 (1938). — [3] Danbenmerki, W.: Acta med. scand. (Suppl.) **239**, 209 (1950). — [4] Erdey, L.: Ž. anal. Chim. **8**, 356 (1953). — [5] Gürber, H.: Münchner med. Wschr. **52**, 1578 (1906); vgl. diese Z. **45**, 401 (1906). — [6] Kalinowski, K.: Farmacja polska **7**, 121 (1951). — [7] Lohmann, K., u. L. Jendrassik: Biochem. Z. **178**, 419 (1926). — [8] Martini, E., u. A. Bonsignore: Biochem. Z. **273**, 170 (1934); **290**, 176 (1937); vgl. diese Z. **102**, 153 (1935). — [9] Mulon, P.: C. R. Soc. biol. **94**, 25 (1904). — [10] Schulek, E., u. J. Kovács: Ber. ung. pharmaz. Ges. **16**, 334 (1940); vgl. Chem. Zbl. **1940**, II, 2048. — [11] Scudi-Ratish, J.: J. biol. Chemistry **122**, 539 (1938). — [12] Szent-Györgyi, A.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **225**, 168 (1934). — [13] Tauber, H.: diese Z. **108**, 69 (1937). — [14] Tillmans, J., u. P. Hirsch: Biochem. Z. **250**, 312 (1932). — [15] Woker-Antener, A.: Helv. chim. Acta. **21**, 1345 (1938).

Doz. Dr. Viktor Wawrzyczek, Institut für Allgemeine Chemie
Landwirtschaftliche Hochschule, Olsztyn (Polen)

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Universität Łódź (Polen)

Mercurimetrische Bestimmung von Cystin

Von
Mieczysław Wroński

(Eingegangen am 14. Juli 1961)

Von den vielen vorgeschlagenen Cystinbestimmungsmethoden eignen sich nur wenige zur Lösung praktischer Probleme[4]. Doch wird als besonders brauchbar zur Bestimmung des Cystingehaltes der Wolle die colorimetrische Methode nach Folin u. Marenzi[1] angesehen. Bei dieser Methode werden Wolleproben hydrolytisch zu den Aminosäuren abgebaut (8 Std bei 105°C in 30%iger Schwefelsäure[6]), das gepufferte Hydrolysat versetzt man mit Sulfit und Phosphorwolframsäure und mißt die Extinktion der erhaltenen Lösung.

In der vorliegenden Veröffentlichung wird eine neue Methode für die Bestimmung von Cystin vorgeschlagen, die auf der reduktiven Spaltung zu Cystein und der anschließenden Titration mit o-Hydroxymercuribenzoesäure (weiter als HMB bezeichnet) beruht. Das Cystein läßt sich ähnlich anderen aliphatischen Mercaptanen in mit Ammoniak oder Natronlauge alkalisierter Lösung, in Anwesenheit von Thiofluorescein als Indicator maßanalytisch mit HMB als Maßlösung bestimmen[5]. Einige Schwierigkeiten bereitete das Auffinden eines geeigneten Reduktionsmittels. Die Sulfitspaltung von Cystin: $RSSR + SO_3^{2-} = RS^- + RSSO_3^-$, die bei colorimetrischen Bestimmungen Anwendung findet, ergab beim titrimetrischen Verfahren schwankende, stark von der Zusammensetzung und der Verdünnung der Lösung abhängige Werte. Auch die Reduktion mit Dithionit lieferte keine konstante Ausbeute an Cystein. Die Reduktion mit Zinn(II)-chlorid geht wahrscheinlich gut vor sich, doch stört das Zinn bei der späteren Titration mit HMB. Das Verfahren der quantitativen Reduktion von Disulfiden mit Zinkstaub nach Gregg, Bouffard u. Barton[2] ist zeitraubend, da die Reduktion allein 30 min benötigt und man nach der Reduktion vom unverbrauchten Zink abfiltrieren muß. Erst die Anwendung von Phosphor oder unterphosphoriger Säure in Gemeinschaft mit Jodwasserstoffsäure (H_3PO_2 + HJ) als Reduktionsmittel führte zu einer schnellen, quantitativen Umwandlung von Cystin in Cystein. Das Cystein wird nicht weiter abgebaut. Das Reduktionsverfahren mit H_3PO_2 + HJ hat bisher für die Reduktion von Sulfaten zu Schwefelwasserstoff Anwendung gefunden[3].

Experimenteller Teil

Einfluß von Jodid und Hypophosphit auf die Titration von Cystein

Für die oben skizzierte Methode der Cystinbestimmung war es wichtig zu wissen, welche Mengen von Jodid und Hypophosphit noch ohne Einfluß auf die Titration von Cystein bleiben. Es zeigte sich, daß der Einfluß von Jodiden in einer mit Natronlauge alkalisierten Lösung gering ist.

Die Versuche wurden nach folgenden Vorschriften ausgeführt: Man versetzte eine Lösung von 1—100 mg Cystein in 30—80 ml Wasser mit 1—3 ml 1 n Natronlauge und titrierte mit 0,01—0,05 n HMB-Lösung unter Anwendung von 0,3 bis 1,0 ml von 0,02%iger Thiofluoresceinlösung (in verdünntem Ammoniak mit Zugabe von ÄDTA) bis zum Farbumschlag von blau nach farblos. Es empfiehlt sich dabei, die Proben mit 0,1%iger Natriumsulfitlösung zu verdünnen, um gelösten Sauerstoff zu entfernen. Ein Sulfitüberschuß ist ohne Einfluß auf die Titration von Cystein.

Einige Titrationsergebnisse sind in Tab. 1 angeführt. Sie zeigen, daß bei Zugabe von 2 ml 5 n NaJ-Lösung der positive Fehler bei nicht zu kleinen Cysteinproben nur etwa 0,2% beträgt. Da bei der Bestimmung

Tabelle 1. *Bestimmung von Cystein*

Cystein		Zusatz	Abweichung %
gegeben mg	gefunden mg		
2,19	2,21	2 ml 5 n NaJ-Lösung	+ 0,9
4,37	4,39	2 ml 5 n NaJ-Lösung	+ 0,5
6,56	6,55	2 ml 5 n NaJ-Lösung	— 0,2
21, 85	21,90	2 ml 5 n NaJ-Lösung	+ 0,2
43,70	43,84	2 ml 5 n NaJ-Lösung	+ 0,3
65,55	65,60	2 ml 5 n NaJ-Lösung	+ 0,1
6,40	6,42	5 ml 5%ige KH_2PO_2-Lösung	+ 0,3

von Cystin die Probe mit 2 ml 5 n Jodwasserstoffsäure versetzt wird und der größte Teil davon verdampft, ist es offensichtlich nicht notwendig, den Einfluß des zurückbleibenden Jodidrestes zu berücksichtigen. Auch die Zufügung von bis zu 2 ml 5%iger Kaliumhypophosphit-Lösung erfordert keine Korrektur.

Bestimmung von Cystin

Man versetzt in einem 25 ml Erlenmeyer-Kolben 3—100 mg von Cystin (als Trockensubstanz oder in einigen Milliliter Lösung) mit 2 ml 5 n Jodwasserstoffsäure und mit 0,5—2,0 ml 5%iger Lösung von Kaliumhypophosphit in Wasser oder mit etwa 30 mg rotem Phosphor. Man erwärmt im Ölbad zum gelinden Sieden und setzt das Erhitzen 5—15 min fort, bis die Lösung auf etwa 1 ml eingeengt ist. Die abgekühlte Lösung wird unter Nachspülen mit etwa 50 ml Wasser in einen 200 ml Erlenmeyer-Kolben übertragen, in Gegenwart von 1 ml 0,02%iger Thiofluoresceinlösung mit 1 n Natronlauge neutralisiert und mit weiteren 2—3 ml 1 n

Natronlauge alkalisch gemacht. Diese Lösung wird nun mit 0,01—0,05 n HMB-Lösung titriert, wobei 1 ml 0,01 n HMB-Lösung 1,201 mg von Cystin entspricht. Bei Titrationen mit 0,01 n HMB-Lösung soll der Indicatorfehler berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Bestimmung von Cystin*

Cystin		Abweichung	Bemerkungen
gegeben mg	gefunden mg	%	
8,50	8,40	— 1,2	Reduktion mit P + HJ
29,0	28,6	— 1,4	Reduktion mit P + HJ
33,0	32,8	— 0,6	Reduktion mit P + HJ
35,8	35,5	— 0,8	Reduktion mit P + HJ
53,2	53,0	— 0,4	Reduktion mit P + HJ
55,2	54,9	— 0,5	Reduktion mit P + HJ
74,5	73,5	— 1,3	Reduktion mit P + HJ
3,51	3,49	— 0,6	Reduktion mit H_3PO_2 + HJ
6,77	6,72	— 0,7	Reduktion mit H_3PO_2 + HJ
10,15	10,09	— 0,6	Reduktion mit H_3PO_2 + HJ
13,50	13,45	— 0,4	Reduktion mit H_3PO_2 + HJ
20,30	20,20	— 0,5	Reduktion mit H_3PO_2 + HJ

Das Cystin wurde vor dem Wägen im Vakuumexsiccator getrocknet. Die etwa 0,05 n Maßlösung wurde durch Lösen von 16 g reinem o-Hydroxymercuribenzoesäureanhydrid (Molgewicht = Äquivalentgewicht = 320,71) in 100 ml 1 n Natronlauge und Auffüllen zu ein Liter bereitet. Der Titer wird aus der Einwaage berechnet. Nach Bedarf wird diese Lösung weiter mit Wasser verdünnt.

Die in Tab. 2 angeführten Werte sind mit einem negativen, etwa 0,6% betragenden Fehler behaftet, was wahrscheinlich auf die nicht 100%ige Reinheit des angewandten Cystins zurückzuführen ist. Die mit H_3PO_2 + HJ erhaltenen Werte scheinen eine geringere Streuung zu haben als die mit rotem Phosphor + HJ gewonnenen Zahlen.

Wenn Cystin und Cystein nebeneinander vorkommen, so kann man Cystein allein in der mit Ammoniak alkalisierten Lösung mit HMB in Gegenwart von Thiofluorescein titrieren, in einer anderen Probe bestimmt man die Summe beider Verbindungen nach der für Cystin angegebenen Methode.

Bestimmung des Cystingehaltes der Wolle

Erwärmt man die Wolle mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und unterphosphoriger Säure, so werden die Eiweißstoffe bei etwa 3 min dauerndem Sieden hydrolytisch aufgespalten und gelöst; dabei wird Cystin zu Cystein reduziert. Auf Grund dieser Umsetzungen läßt sich der Cystingehalt in der Wolle in sehr kurzer Zeit nach folgender Vorschrift bestimmen:

Man versetzt 100—200 mg Wolle in einem 25 ml Erlenmeyer-Kolben mit 2 ml 5 n Jodwasserstoffsäure, 2 ml konz. Salzsäure und 1 ml 5%iger Kaliumhypophosphitlösung, rührt die Wolle zur restlosen Befeuchtung mit einem Glasstab um und stellt den Kolben etwa 1,5 cm tief in ein Ölbad von der Temperatur 150° bis 160° C bis der Kolbeninhalt (nach 10—15 min) auf etwa 0,5 ml verdampft ist. Um die Verdampfung zu erleichtern, bringt man die Probe von Zeit zu Zeit in kreisende Bewegung. Nach dem Abkühlen wird der erstarrte Rückstand mit etwa 50 ml Wasser in einen größeren Kolben ausgespült, wo er, wie bei der Cystinbestimmung angegeben, weiterbehandelt wird.

Einige Werte für mit Äther gewaschene und bei 105° C getrocknete Schafwolle sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Bestimmung von Cystin in Wolle*

Wolle mg	ml 0,0114 n HMB verbraucht	Cystingehalt %	Wolle mg	ml 0,0114 n HMB verbraucht	Cystingehalt %
131,0	9,65	10,10	192,9	14,00	9,94
176,2	13,00	10,12	134,0	9,77	10,00
124,1	9,10	10,05	149,0	10,80	9,94
193,2	14,05	9,97	172,8	12,65	10,03

Man ersieht aus Tab. 3, daß die Werte für den Cystingehalt gut übereinstimmen; der Variationskoeffizient beträgt 0,7%. Der mittlere Cystingehalt in der Wolle wurde zu 10,02% gefunden, während die colorimetrische Methode[6] 11,7% Cystin ergab. Ähnlich wie in der Wolle läßt sich der Cystingehalt auch in Caseinfaser bestimmen. In dieser wurden nach dem beschriebenen Verfahren 0,55%, colorimetrisch[6] 1,34% Cystin gefunden. Gemischte Proben von Caseinfaser und Wolle ergaben die Summe der Cystingehalte der beiden Bestandteile. Die synthetische Faser hat also keinen störenden Einfluß auf die Cystinbestimmung in der Wolle, dagegen wird Cellulosefaser, wie besondere Versuche zeigten, mit der Wolle aufgelöst und stört dann die Umwandlung von Cystin in Cystein.

Der Einfluß von Aminosäuren auf die Bestimmung von Cystin ist gering, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht: Drei Proben, nämlich 1. 13,50 mg Cystin, 2. Gemisch von 13,50 mg Cystin und 230 mg Gelatine, 3. 460 mg Gelatine, wurden nach der Vorschrift für die Bestimmung des Cystingehaltes der Wolle behandelt, wobei folgende Verbrauche an 0,0114 n HMB-Lösung festgestellt wurden: 1. 9,80 ml (99,26% Ausbeute an Cystein), 2. 10,18 ml, 3. 0,80 ml. Selbst die angewandten großen Mengen an Aminosäuren bewirken also nur einen unbedeutenden Fehler. Daraus kann man folgern, daß die vorgeschlagene Methode für Wolle richtige Werte liefert.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Methode für die Bestimmung von Cystin vorgeschlagen, die auf der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und unterphosphoriger Säure und darauffolgender Titration des erzeugten Cysteins

in mit Natronlauge alkalisierter Lösung mit o-Hydroxymercuribenzoesäure in Gegenwart von Thiofluorescein als Indicator beruht. Für die Bestimmung des Cystingehaltes in Wolle wird die Probe 10—15 min mit Jodwasserstoffsäure, Salzsäure und unterphosphoriger Säure bei 150 bis 160° C behandelt und das erzeugte Cystein titrimetrisch bestimmt. Der Cystingehalt in Wolle wurde zu 10,0% gefunden, wobei der Variationskoeffizient 0,7% beträgt.

Literatur

[1] Folin, O., u. A. D. Marenzi: J. biol. Chemistry **83**, 103 (1929). — [2] Gregg, D. C., P. E. Bouffard u. R. Barton: Analyt. Chemistry **33**, 269 (1961). — [3] Johnson, C. M., u. H. Nishita: Analyt. Chemistry **24**, 736 (1952); vgl. diese Z. **139**, 152 (1953). — [4] Schöberl, A.: Textilpraxis **7**, 701 (1959). — [5] Wroński, M.: Chem. analit. **5**, 511 (1960) und im Druck; vgl. diese Z. **180**, 362 (1961). — [6] Zahn, H., u. K. Traumann: Melliand Textilber. **35**, 1069 (1954).

Doz. Dr. M. Wroński, Łódź, Nowotkistraße 18 (Polen)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Die Analyse von NO_2, NOCl und Cl_2 in Gasgemischen gründen F. Wolf und K.-H. Schier[1] auf die Tatsache, daß konz. Schwefelsäure mit NOCl und NO_2 nach $NOCl \rightarrow HCl + NO \cdot HSO_4$ bzw. $2\,NO_2 \rightarrow HNO_3 + NO \cdot HSO_4$ reagiert, während elementares Chlor in konz. Schwefelsäure sehr schlecht löslich ist. Die verwendete Apparatur besteht aus einer aus 2 Schliffteilen zusammengesetzten Gasflasche mit je einem Hahn an beiden Enden für die Analysenproben und 3 hintereinandergeschalteten Frittengaswaschflaschen. Die beiden ersten davon sind mit 90%iger Schwefelsäure und die letzte mit 10%iger Kaliumjodidlösung beschickt. Die Gasprobe wird mit einem langsamen Stickstoffstrom so durch die Apparatur geleitet, daß der Absorptionsprozeß in etwa 15 min beendet ist. Der Inhalt der beiden ersten Gefäße wird mit 90%iger Schwefelsäure quantitativ in ein 25 ml-Meßkölbchen übergespült und zur Marke aufgefüllt. In aliquoten Anteilen wird 1 mal der Gesamtstickstoff mit einem Nitrometer nach Lunge und zum anderen der 3wertige Stickstoff durch Titration mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung entsprechend den Vorschriften von G. C. Whitnack, C. J. Holford, E. St. Clair Gantz und G. B. L. Smith[2] bestimmt. Der Natriumthiosulfatverbrauch im dritten Absorptionsgefäß gibt direkt die Chlormenge. Der NO_2-Gehalt errechnet sich aus der doppelten Differenz zwischen Gesamtstickstoff und dem durch die Permanganattitration erhaltenen 3wertigen Stickstoff. Der Nitrosylstickstoff ergibt sich aus Gesamtstickstoff minus NO_2-Stickstoff. Die erhaltenen Ergebnisse an modellmäßigen Zweikomponentensystemen sind gut. Bei Dreikomponentensystemen wird der NO_2-Stickstoff stets um 5—10 Relativ-% zu niedrig gefunden, während die anderen Werte befriedigend sind.

[1] Z. Chem. **1**, 24—25 (1960). Anorg.-wiss. Labor, VEB Farbenfabrik Wolfen, Krs. Bitterfeld. — [2] Analyt. Chemistry **23**, 464 (1951); vgl. diese Z. **135**, 427 (1952).

E. Bankmann

In den bei der Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen auftretenden Gasgemischen lassen sich nach R. Sołoniewicz[1] *Schwefeldioxid* und *Chlor* auch in Gegenwart von Verunreinigungen mit saurem Charakter (z. B. SO_3 und HCl) bestimmen, indem man das SO_2 mit Kaliumdichromatlösung absorbiert und das Chlor anschließend nach Austreiben mit Luft aus der heißen Lösung jodometrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Der Gasstrom, gemessen mit einem geeichten Staudruckströmungsmesser (Absperrflüssigkeit ist konz. H_2SO_4; 0,1—2 ml/sec), wird 60—120 sec durch 3 Absorptionsgefäße geleitet. Das erste enthält Kaliumdichromatlösung mit einem Salzsäurezusatz von 0,2 Mol/l, im zweiten befindet sich Kaliumjodidlösung, im dritten Natriumthiosulfatlösung. Sie soll etwa übergehende Joddämpfe zurückhalten. Nach Durchfluß einer bestimmten Gasmenge wird das erste Absorptionsgefäß innerhalb von 15 min auf 80° C erhitzt (Wasserbad) und gleichzeitig ein Luftstrom (350 ml/min) hindurchgeleitet. Auf diese Weise treibt man das in der Kaliumdichromatlösung gelöste Chlor in das zweite Gefäß über, wo es quantitativ absorbiert wird. (Der HCl-Zusatz soll das Hydrolysegleichgewicht des gelösten Chlors zurückdrängen.) Die Genauigkeit der Chlorbestimmung beträgt etwa 2%. Bei der SO_2-Bestimmung dagegen findet man stets um 4—5% zu niedrige Werte (Bildung von Dithionsäure). Berücksichtigt man diese 4%-Abweichung, so ist auch in diesem Falle der relative Fehler etwa 2%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 967—971 (1960) [Polnisch]. (Mit dtsch. Zus. fass.) Lehrstuhl f. Anorg. Chem., Polytechnikum Łódź (Polen). H.-J. Drewitz

0,01—0,08 µg Bor lassen sich fluorimetrisch in *Silicium*proben (Erfassungsgrenze 0,03 ppm), *Stahl*proben (Erfassungsgrenze 1 ppm) und *Meerwasser*proben (Genauigkeit ± 2%) bestimmen, berichten C. A. Parker und W. J. Barnes[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. Man arbeitet nach der früher beschriebenen Methode[2], trennt Boratspuren von Ionen, die wie Natrium und Magnesium äthanollösliche Perchlorate bilden, durch Hochvakuumdestillation ab und achtet vor allem auf völlige Abwesenheit von Bor in allen verwendeten Reagentien. Das Fluorimeter und die Arbeitsweisen sind im Original ausführlich beschrieben.

[1] Analyst **85**, 828—838 (1960). Admiralty Materials Lab., Holton Heath, Poole, Dorset (England). — [2] Analyst **82**, 606 (1957); vgl. diese Z. **164**, 346 (1958).
Klaus Brodersen

Blei, Cadmium und Zink in metallischem Indium lassen sich nach H. Shirai[1] durch Wechselstrompolarographie nebeneinander quantitativ bestimmen, wenn mit Phosphorsäure (0,5 oder 1 m), Salpetersäure, Ammoniumnitrat als Grundelektrolyt gearbeitet wird. Bei Gehalten von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m an Cd, Pb und Zn sind die Spitzenhöhen dann von der des Indiums deutlich getrennt und der Konzentration linear proportional. Gleichzeitige Anwesenheit von Halogenionen verschlechtert die Ergebnisse.

[1] Japan Analyst **9**, 206—209 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo (Japan). K. Cruse

Kleine Mengen Zink in Indium und Nickel bestimmen E. G. Towndrow, R. Hutchinson und H. W. Webb[1] polarographisch nach Abtrennung durch Adsorption an einer Cellulosesäule. Das Verfahren wird verwendet zur Analyse von Indiumhalbleitern und von Nickel, welches für elektronische Geräte dient. — *Zink in Indium.* Die Lösung von 1 g der Probe in 20 ml Salzsäure (1 + 1) verdünnt man im Meßkolben auf 250 ml, gibt zu einem aliquoten Teil mit 10—50 µg Zn 1 ml $FeCl_3$-Lösung (1 mg Fe/ml, gereinigt durch Extraktion mit einer 0,01%igen Dithizonlösung) und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Den Rückstand

löst man in möglichst wenig Salzsäure, fügt 0,5 ml Butylalkohol hinzu und läßt die Lösung über eine Säule (etwa 2×15 cm) aus Cellulosepulver, die vorher mit 100 ml einer Mischung aus 960 ml Butylalkohol und 40 ml Salzsäure (1 + 1) gewaschen wurde, fließen. Mit der Butanol-Salzsäuremischung eluiert man anschließend so oft, bis das Eluat nicht mehr gelb ist, dampft, nachdem man mit 15 ml Äthanol und 7 ml Wasser nachgespült hat, zur Trockne ein, nimmt mit 2 ml 60 bis 70%iger Perchlorsäure auf und bringt erneut zur Trockne. Den Rückstand löst man in 5 Tr. Salzsäure (1 + 1), macht schwach ammoniakalisch, verdünnt auf 5 ml und gibt 5 ml einer Lösung hinzu, die 0,2 m an Ammoniumchlorid, 1 m an Ammoniak, 0,1 m an Natriumsulfit und 0,005%ig an Gelatine ist. Nach dem Mischen zentrifugiert man, polarographiert die überstehende klare Lösung zwischen $-1{,}0$ und $-1{,}5$ Volt und vergleicht das Polarogramm mit der Aufnahme einer Standardlösung. — *Zink in Nickel.* Die Lösung von 0,5 g des Metalls in Salzsäure (1 + 1) versetzt man mit 10 mg Kobaltchlorid und 1 ml $FeCl_3$-Lösung und verfährt weiter wie bei In beschrieben.

[1] Analyst **85**, 769—770 (1960). Johnson, Matthey & Co. Ltd. Wembley, Middlesex (England). G. Denk

Eine Methode zur Schnellbestimmung des Kupfers in Lettermetall und Lagermetall auf Bleibasis teilt J. Brinn[1] mit. Er überträgt dafür das für die Bestimmung von Kupfer in Metallen beschriebene Rubeanwasserstoffsäureverfahren[2]. — *Arbeitsweise.* 1 g Probegut wird in 7 ml konz. Schwefelsäure gelöst und erhitzt, bis die Fällung weiß oder hellgrau ist. Nach dem Abkühlen fügt man 10 ml Wasser zu, rührt um, gibt 5 ml konz. Salzsäure zu und läßt sieden, bis die Fällung weiß ist. Nach dem Abkühlen setzt man unter Mischen 30 ml Wasser zu, dann konz. Ammoniak, bis Lackmus blau wird (etwa 12—18 ml), und schließlich Eisessig bis zum Umschlag des Papiers nach Rot. Man gießt in einen 100 ml-Meßkolben mit Schliffstopfen, gibt 5 ml Gummi arabicum-Lösung und 4 ml Rubeanwasserstoffsäurelösung (siehe unten) in den zur Lösung benutzten 125 ml-Erlenmeyer, vermischt und gießt die Mischung in den Meßkolben, wobei man den Erlenmeyer-Kolben noch mit 5—10 ml Wasser spült. Nach dem Auffüllen und Absitzen filtriert man durch ein trockenes Filter (Whatman Nr. 31) in eine Küvette und photometriert bei 650 nm. Im Hinblick auf Bedenken gegen das Verfahren betont Verf. besonders dessen Schnelligkeit (15 min und weniger). — *Gummi arabicum-Lösung.* 5 g Gummi arabicum unter Rühren in 125 ml heißem Wasser lösen und 30 min ganz schwach sieden lassen, abkühlen und 125 ml Glycerin zufügen. — *Rubeanwasserstoffsäurelösung.* 500 mg Rubeanwasserstoffsäure in 150 ml 95%igem Äthanol lösen. Beide Lösungen halten sich gut verschlossen im Kühlschrank wenigstens 3 Monate.

[1] Metallurgia (Manchester) **63**, 52 (1961). — [2] McCann, D. S., P. Burcar u. A. J. Boyle: Analyt. Chemistry **32**, 547 (1960); vgl. diese Z. **179**, 463 (1961). — American Foundryman **20**, 43 (1951). S. Eckhard

Zur Bestimmung von Kupfer in Blei und Blei-Kabelmantellegierungen empfehlen J. H. Thompson und M. J. Ravenscroft[1] eine photometrische Methode mit vorhergehender Extraktion mit Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminat. Kupfer in Gehalten von 0,1—0,01% kann ohne Störung durch Sb, Sn, Cd, Bi, Te, Ag, Zn und As bestimmt werden. — *Ausführung.* 0,25 g Probe werden in einer Mischung von 5 ml Wasser, 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxid und 2,5 ml Eisessig gelöst. Sobald die Lösung nahezu zur Trockne eingedampft ist, wird das Becherglas unmittelbar nach dem letzten heftigen Aufschäumen von der Heizplatte genommen und mit etwa 40 ml 6 n Salzsäure bis zur Lösung des Bleichlorides erwärmt,

aufgekocht und abgekühlt. Die Lösung wird mit 6 n Salzsäure in einen 100 ml-Scheidetrichter gespült und mit 3 mal 10 ml 1%iger Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminatlösung (in Tetrachlorkohlenstoff) und 1 mal 10 ml Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Der Extrakt wird mit 5 ml oxydierender Säuremischung (siehe unten) bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz abgeraucht, mit Wasser auf etwa 20 ml verdünnt, mit 5 ml 25%iger Citronensäurelösung versetzt und durch Zusatz von Ammoniak (D 0,880) auf p_H 8,0—9,5 gebracht [erst gegen Spezialindicatorpapier, dann durch Auftüpfeln von Probe und α-Naphtholphthaleinindicator (0,1% in 50%igem Äthanol) nebeneinander auf Tüpfelpapier; dabei wird nur die Blaufärbung der Mischzone berücksichtigt]. Die Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, auf 20° C thermostatiert, mit 5 ml 0,5%iger Biscyclohexanon-oxalyldihydrazonlösung (in 50%igem Äthanol) versetzt, geschüttelt und nach 5 min aufgefüllt. Die Messung erfolgt bei 595 nm in einer 1 cm-Meßzelle unter Berücksichtigung einer Blindprobe. Die Eichgerade wird aus einer Reihe analog behandelter Standardproben erhalten. — *Säuremischung.* Man mischt 1 Teil Schwefelsäure (D 1,84) mit 1 Teil Salpetersäure (D 1,42) und 2 Teilen Perchlorsäure (D 1,70).

[1] Analyst **85**, 735—738 (1960). Materials Section, Test and Inspection Branch, Post Office Engng. Dep., Fordrough Lane, Birmingham (England).

L. J. Ottendorfer

Zur Bestimmung von Blei und Zinn in Pb-Sn-Legierungsloten hat B. Alfonsi[1] die Elektrolyse bei kontrolliertem Potential verwendet. — *Vorschrift.* 1 g Lot wird mit 2 g Kaliumpyrosulfat und 15 ml konz. Schwefelsäure im 400 ml-Becherglas unter Erwärmen gelöst, bis Schwefelsäure an den Wandungen kondensiert. Man läßt dann die Lösung (6—8 ml) abkühlen und fügt vorsichtig 25 ml Salzsäure (1:3) zu, anschließend tropfenweise und unter Rühren 10—12 Tr. 5%ige Kaliumpermanganatlösung, danach eine Lösung von 8 g Weinsäure in 25 ml Wasser und löst das Bleisulfat durch Zugabe von konz. Ammoniaklösung, so daß eine klare Lösung vom p_H-Wert 6—8,5 entsteht. Schließlich werden 2 g Bernsteinsäure (in kleinen Portionen) und 1 g Hydrazindihydrochlorid gelöst. Falls dabei Bleisulfat ausfällt, wird mit einem Minimum an Ammoniaklösung klar gelöst und auf den p_H-Wert 7,2—7,3 eingestellt (Salzsäure 1:1 oder Ammoniaklösung 1:1). Aus dieser Lösung wird zunächst Blei bei einem Potential von höchstens —0,65 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode an der verkupferten Kathode abgeschieden (Stromstärke anfangs $< 0{,}3$—0,4 A). Zum Schluß (bei —0,65 V, $< 0{,}01$ A) werden noch 5 ml Salzsäure (1:1) zur p_H-Korrektur zugesetzt. Ein Stromanstieg auf über 0,1 A soll dabei vermieden werden. Nach 10 min wird gewaschen und gewogen. Der Restlösung werden dann 30 ml konz. Salzsäure und 0,2 g Hydrazindihydrochlorid zugesetzt; sodann wird die Zinnabscheidung mit nicht mehr als 1 A begonnen und bei dieser Stromstärke durch Ändern des Kathodenpotentials bis zu —0,65 V gehalten, anschließend wird bei diesem Potential der Rest bis zum Stromabfall abgeschieden. — Die Methode kann auch für Legierungen auf Bleibasis angewendet werden, wenn nur 0,5 g analysiert werden und der Antimonanteil nicht über 0,1 g beträgt. Cu, Bi und Ag werden zusammen mit Blei abgeschieden. Es werden ausgezeichnete Ergebnisse erzielt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 375—380 (1960). Res. a. Control Lab., Fiat, Turin (Italien).

K. Cruse

Mikrogramm-Mengen Uran in Zirkonium und Hafnium können nach P. A. Vozzella, A. S. Powell, R. H. Gale und J. E. Kelly[1] mit Äthylacetat extrahiert und fluorimetrisch bestimmt werden. Alle Reagentien müssen frei von fluorescierenden Verunreinigungen sein; die für diese Methode benötigten Plätzchen[2] aus 98%

NaF + 2% Li zu je 0,4 g geben am Jarrell-Ash-Fluorometer bei Empfindlichkeitsstufe 5 einen Ausschlag von 0,1 μA. Ferner werden 15 ml gesätt. Aluminiumnitratlösung mit 5 ml Äthylacetat geschüttelt; 0,4 ml der organischen Phase soll mit einem Fluoridplätzchen einen Ausschlag unter 0,2 μA geben. — *Arbeitsvorschrift für feste Proben.* 0,5 g Probe wird mit 10 ml Wasser, 2 ml 48%iger Fluorwasserstoffsäure und 9 Tr. 30%igem Wasserstoffperoxid in einer Platinschale gelöst und mit 5 ml konz. Salpetersäure (D 1,42) zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig Wasser und 1 ml konz. Salpetersäure gelöst, abgekühlt und auf 20 ml verdünnt. 2 ml der Probelösung werden in einer 40 ml-Phiole mit etwa 15 ml gesätt. Aluminiumnitratlösung unter Zusatz von etwa 0,5 g festem Aluminiumnitrat mit 5 ml Äthylacetat 2—3 min geschüttelt. Eine Blindprobe wird in analoger Weise behandelt. Ferner wird aus einer uranfreien Zircaloy-Legierung durch Zusatz bekannter Mengen Uran ein Satz Standardproben hergestellt. Die weitere Behandlung der Proben erfolgt nach der Vorschrift von F. A. Centanni, A. M. Ross und M. A. DeSesa[2]. — *Arbeitsvorschrift für flüssige Proben.* Ein Volumen, das zumindest 1 μg U enthalten soll, wird zur Trockne eingedampft und in 1 ml konz. Salpetersäure und 5—10 ml Wasser aufgenommen. Proben von Beizlösungen, die H_2SiF_6 enthalten, werden eingedampft, mit 5%iger Salpetersäure ausgezogen, eingeengt, auf 20 ml verdünnt und zentrifugiert. Je 2 ml der Probelösung werden in 40 ml-Phiolen gebracht. Zu einer der beiden wird eine der zu erwartenden Menge Uran entsprechende Menge als innerer Standard zugesetzt. Die weitere Behandlung erfolgt analog. Aus der Differenz der Messungen, die der zugesetzten Menge Uran entspricht, kann die gesuchte Menge einfach errechnet werden. — Die Genauigkeit der Methode beträgt für feste Proben 5%, für flüssige 20%.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1430—1433 (1960). Materials Develop. Lab., Nuclear Div., Combustion Engng. Inc., Windsor, Conn. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 1651 (1956); vgl. diese Z. **157**, 464 (1957). — Vgl. auch Centanni, F. A., u. T. J. Morrison jr.: U.S.Atomic Energy Commission, Win. **63**, (1957).

O. Ottendorfer

Für die Bestimmung von Sauerstoff in Zirkoniumproben übertragen C. Venkatesvarlu und M. W. Mallett[1] die von Hansen[2] für die Sauerstoffbestimmung in Titan entwickelte Platinaufschmelztechnik. Als Vakuumapparatur benutzen sie die von M. W. Mallett und C. B. Griffith[3] beschriebene Anordnung. — *Arbeitsweise.* Proben von 0,1 g Gewicht werden mit 1 mm starkem Platindraht (Drahtgewicht 0,5 ± 0,02 g) umwickelt. Eine 0,5 g Platindrahtprobe dient der Ermittlung des Blindwertes. Die Apparatur wird zunächst 2 Std bei 2250° C entgast, dann wird bei 1900—1950° C die Platinprobe eingebracht. Man extrahiert 20 min, leitet die gesammelten Gase bei 325° C über Kupferoxid und analysiert durch fraktioniertes Ausfrieren. Die Zirkoniumproben werden in der gleichen Weise behandelt. Bereits bei 1700 und 1800° C fanden die Verff. 95% des Sauerstoffs, zur Sicherheit wird jedoch die höhere Extraktionstemperatur empfohlen.

[1] Talanta (London) **5**, 283—287 (1960). Batelle Memorial Inst., Columbus, Ohio (USA). — [2] Hansen, W. R., M. W. Mallett u. M. J. Trzeciak: Analyt. Chemistry **31**, 1237 (1959); vgl. diese Z. **173**, 320 (1960). — [3] Trans. Amer. Soc. Metals. **46**, 375 (1954).

S. Eckhard

Über Impulsgeneratoren zur Anregung der Spektren und ihre Anwendung zur quantitativen Spektralanalyse von Silicaten berichten E. E. Vajnstejn und V. V. Korolev[1]. Sie behandeln zunächst die Arbeitsweise der Impulsgeneratoren, bei denen es sich im wesentlichen darum handelt, daß Kondensatoren über die Analysenstrecke entladen werden, und die Entladungsfolge in geeigneter Weise getriggert wird. Spektroskopische Temperaturmessungen mit Bi I-Linien aus einer

Mischung von ZnO + 0,3% Bi_2O_3 ergeben für diese Impulsentladungen 8700° K, während im Vergleich hierzu ein Gleichstrombogen (Bogenstrom nicht angegeben) nur 6200° K liefert. Um den Substanztransport des Elektrodenmaterials in den Entladungsraum zu untersuchen, betrachten die Verff. den Intensitätsverlauf der Linien Zn I 3075 Å und Zn II 2557 Å sowie von Linien des As, Fe und Al längs und quer zur Entladungsstrecke für Impulsentladungen und Gleich- und Wechselstrombögen. Sie glauben daraus auf ein periodisches Einschießen des geschmolzenen Materials in Form von „Protuberanzen" aus den Elektroden schließen zu dürfen. Diese Impulsentladungen werden nun zur gleichzeitigen quantitativen Spektralanalyse silicatischer Gesteine auf folgende 9 Bestandteile, deren Konzentrationen von 0,5—80% variieren, angewandt: *Si, Ti, Mn, Al, Fe, Ca, Mg, Na* und *K*. Das Analysenmaterial wird in üblicher Weise verarbeitet, im Verhältnis 1:1:2 mit Kupferoxid und Kohlepulver vermischt und aus der Kathoden-Kohleelektrode verdampft und angeregt. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven, die in den wiedergegebenen Beispielen geradlinig und gut mit Meßpunkten belegt sind. Der mittlere quadratische Fehler liegt bei Versuchen mit dem Gleichstrombogen zwischen 3,4 und 6,7% und bei Impulsentladungen zwischen 2,5 und 3,5%.

[1] Chim. analytique 42, 479—489 (1960). Inst. V. I. Vernadsky, Geochem. u. analyt. Chem., Akad. Wiss., Moskau (UdSSR). J. VAN CALKER

Für die rasche colorimetrische, volumetrische und flammenphotometrische Bestimmung der Hauptbestandteile von Silicaten geben A. BEHR, M. L. BLANCHET und L. MALAPRADE[1] Analysenvorschriften, zum Teil in Anlehnung an andere Arbeiten. Nach dem Aufschluß mit Ätznatron werden Silicium als Molybdänblau, Aluminium mit $CaCl_2$ und Alizarin S ermittelt. Eisen, welches dabei stört, wird als Turnbulls Blau ausgefällt. Alle anderen Bestandteile werden nach einem Aufschluß mit Flußsäure-Schwefelsäure bestimmt und zwar FeO durch Titration mit Dichromat, Gesamteisen ebenso nach Reduktion mit $TiCl_3$, Ca und Mg durch komplexometrische Titration, Na und K flammenphotometrisch, P colorimetrisch über die Molybdän-Vanadinphosphorsäure, Ti als Peroxyverbindung und Mn ebenfalls colorimetrisch nach Oxydation zu Permanganat. — *Ausführung. Glühverlust.* 1 g Substanz wird 1 Std auf 1000° C erhitzt. — *Si und Al.* 50 mg der Probe schmelzt man bei Rotglut einige Minuten mit Ätznatron, nimmt mit warmem Wasser auf, gießt in 400 ml Wasser + 20 ml Salzsäure (1:1), spült zum Schluß mit 5 ml Salzsäure nach und verdünnt im Meßkolben zum Liter. Alle Glasgeräte müssen vorher mit verd. Salzsäure ausgespült werden. 10 ml dieser Lösung versetzt man mit 1 ml Ammoniummolybdatlösung (7,5 g + 10 ml 50%ige Schwefelsäure in 100 ml) und nach 10 min mit 4 ml 10%iger Weinsäurelösung und 300 mg Ascorbinsäure, verdünnt im Meßkolben auf 100 ml und mißt nach 30 min die Extinktion bei 650 nm in einer 2 cm-Zelle. Für die Bestimmung von Al gibt man zu 10 oder 20 ml der Aufschlußlösung unter Rühren 1 ml $CaCl_2$-Lösung (7 g $CaCO_3$ in verd. Salzsäure gelöst und auf 500 ml verdünnt), 1 ml 10%ige Hydroxylammoniumchloridlösung, 1 ml frisch bereitete 1%ige $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung, nach 5 min 10 ml Pufferlösung (70 g Natriumacetat + 30 ml Eisessig in 500 ml Wasser) und nach weiteren 10 min 5 ml einer 0,1%igen Lösung von Alizarinrot S. Man verdünnt auf 100 ml und mißt die Lichtabsorption nach 1—2 Std bei 475 nm. — *FeO.* 0,5 g der Probe erhitzt man mit 50%iger Schwefelsäure und Flußsäure zum Sieden, spült die Mischung in ein Becherglas, welches 10 ml 50%ige Schwefelsäure und 1 g Borsäure enthält, gibt 5 ml konz. Phosphorsäure hinzu und titriert mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung (3,5 g/2 l; 1 ml entspricht 2 mg Fe) gegen Bariumdiphenylaminsulfonat als Indicator. — *Für die restlichen Elemente* raucht man 2 g des Silicats mit 5 ml konz. Schwefelsäure + 40 ml Flußsäure ab, gibt etwas Borsäure und 5 ml konz. Schwefelsäure hinzu,

raucht wieder etwa 30 min ab, nimmt mit Wasser auf, kocht bis alles gelöst ist und verdünnt im Meßkolben auf 500 ml. — *Gesamteisen.* 50 ml der Lösung versetzt man mit 5 ml 50%iger Schwefelsäure, 2—3 Tr. Arsen-Wolframsäurelösung (100 g/l; siehe weiter unten) und soviel 0,025 n $TiCl_3$-Lösung in Salzsäure (1:1), daß die Lösung blau wird. Den Überschuß an $TiCl_3$ zerstört man mit Dichromatlösung (Entfärbung der Lösung), gibt 5 ml konz. Phosphorsäure hinzu und titriert mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung (3,5 g/2 l) gegen Bariumdiphenylaminsulfonat bis zum Umschlag nach Violett. Zur Darstellung der Arsen-Wolframsäure ($9\,WO_3 \cdot H_3AsO_4$) löst man 100 g $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ in möglichst wenig kochendem Wasser, gibt langsam sirupöse Arsensäure hinzu, bis die Lösung gelb ist und dann nochmals die Hälfte der schon zugegebenen Menge, kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Lösung citronengelb geworden ist, gibt nach dem Abkühlen die gleiche Menge 4 n Schwefelsäure hinzu und in kleinen Anteilen soviel Äther, daß sich 3 Schichten bilden. Die unterste ölige Schicht trennt man ab, verdünnt sie, verdampft den Äther, läßt kristallisieren, wäscht kurz mit Wasser und trocknet an der Luft. — *CaO und MgO.* 100 ml der Lösung neutralisiert man mit 5 n Natronlauge, löst den Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure (1:1), gibt 10 g Natriumacetat hinzu, kocht 10 min und verdünnt im Meßkolben auf 200 ml. Nach der Filtration durch ein trockenes Filter bestimmt man in 25 ml der Lösung Ca und in weiteren 25 ml Ca + Mg in bekannter Weise durch Titration mit ÄDTA-Lösung (5 g/l), wobei man als Maskierungsmittel Triäthanolamin verwendet. — *Na_2O und K_2O* werden flammenphotometrisch gegen Vergleichslösungen ermittelt. — *P_2O_5.* Zu 20 ml der Lösung gibt man 10 ml Molybdän-Vanadinsäurelösung (1,25 g Ammoniummetavanadat in 400 ml 50%iger Salpetersäure + 50 g Ammoniummolybdat in 400 ml Wasser, gemischt und zum Liter verdünnt), füllt im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt nach 5 min die Extinktion bei 430 nm in einer 5 cm-Zelle gegen eine Blindlösung. — *TiO_2.* 20 ml der Lösung versetzt man mit 2 ml konz. Phosphorsäure, 25 ml 50%iger Schwefelsäure und 3 ml 20%iger Wasserstoffperoxidlösung, verdünnt im Meßkolben auf 100 ml und mißt die Extinktion gegen eine Blindlösung bei 425 nm in einer 5 cm-Zelle. — *MnO.* Zu 20 ml der Lösung gibt man 50 ml einer Lösung, die 10% Phosphorsäure und 25% Schwefelsäure enthält, ferner 0,2 g KJO_4, kocht 5 min, verdünnt im Meßkolben auf 100 ml und mißt die Extinktion bei 525 nm gegen eine Blindlösung in einer 5 cm-Zelle. — Für die colorimetrischen Messungen werden Eichkurven in gleicher Weise aufgestellt.

[1] Chim. analytique **42**, 501—507 u. 557—561 (1960). Lab. de Chim. du Centre de Rech. pétrographiques et géochim., Univ. Nancy (Frankreich). G. Denk

Die Verwendung geschlossener Umlaufsysteme mit Hilfe einer kleinen elektrischen Pumpe zur Bestimmung von Feuchtigkeit, Gesamtwasser, Kohlendioxid und Gesamtkohlenstoff in silicatischen Gesteinen und Mineralien erlaubt nach den Untersuchungen von P. G. Jeffery und A. D. Wilson[1] den Einsatz wesentlich kleinerer Mengen Trocknungs-(Magnesiumperchlorat) und Absorptionsmittel (Natronasbest) und läßt deutlich längere Standzeiten bis zum Auswechseln zu. Vor allem sind die Blindwerte im Vergleich zu den konventionellen Methoden sehr niedrig, so daß die Bestimmungen auch im Halbmikromaßstab durchführbar sind. Die verwendeten Apparaturen sind beschrieben (Abbildungen). Die *Bestimmung der Feuchtigkeit* durch Erhitzen der Probe mit siedendem Isobutylalkohol (104 bis 106° C) ist bekannt. Die *Bestimmung des Gesamtwassers* erfolgt durch Aufheizen der Probe im Quarzrohr auf 1000—1200° C. Nachgeschaltet ist eine Füllung von basischem Bleichromat zur Fixierung von Schwefeloxiden. Die Luftumwälzung wird in allen Fällen mit einem Phosphorsäuretropfenzähler kontrolliert. Der Leerwert liegt unter 0,1 mg gegenüber 1,7—2,0 mg bei der Apparatur nach

A.W. Groves[2]. Die bekannte Schwierigkeit, bei manchen Silicaten das Gesamtwasser durch Glühen restlos zu erfassen, bleibt bestehen. Einwandfreie Ergebnisse erzielt man hier mit einer modifizierten Aufschmelztechnik, bei der 0,5 g Probenmaterial mit je 2 g Boraxglas und Natriumwolframat (wasserfrei) bei 800° C im Platinschiffchen aufgeschlossen werden. Die Zersetzung selbst hochschmelzender Silicate ist in spätestens 30 min beendet. Zur Sicherheit führt man die Luftzirkulation 1 Std durch. — Für die *Kohlendioxidbestimmung* wird zur Zersetzung der Silicate verdünnte Phosphorsäure (1 + 3, v/v) verwendet. Der Blindwert liegt unter 0,1 mg, wohingegen Salzsäure einen Leerwert von 0,8 mg und bei der konventionellen Methode sogar von 1,5—2,0 mg liefert. Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs dient eine modifizierte Orthophosphorsäure-Chromsäure-Methode nach B. E. Dixon[3]. Die Apparatur wird lediglich um einen Destillationskolben erweitert. Die Oxydation des Kohlenstoffs ist mit beginnendem Farbwechsel von Gelbbraun nach Grün beendet. Geringe Anteile von zunächst aus Graphit entstandenem Kohlenmonoxid werden hier miterfaßt, da sie infolge der Umwälzung von der kochenden Chrom-Phosphorsäure völlig oxydiert werden. — Alle mitgeteilten Ergebnisse stimmen mit den nach den üblichen Methoden erhaltenen Werten gut überein bzw. sind besser als diese.

[1] Analyst **85**, 749—755 (1960). Dept. Sci. Ind. Res., Lab. Gov. Chemist, Geol. Survey and Museum, London (England). — [2] Silicate Analysis, S. 109, 2. Aufl. London: George Allen and Unwin Ltd. 1951. — [3] Analyst **59**, 739 (1934); vgl. diese Z. **108**, 419 (1937). E. Bankmann

Eine halbquantitative, papierchromatographische Bestimmung des Berylliums in Gesteinen und Böden führt H. Agrinier[1] nach Aufschluß mit Flußsäure-Schwefelsäure durch, indem er die Lösung mit Aceton-Salpetersäure als Laufmittel aufsteigend chromatographiert und mit *Chinalizarin* entwickelt. Durch Vergleich mit Chromatogrammen bekannten Berylliumgehalts kann die Berylliummenge auf etwa 10% genau geschätzt werden. — *Ausführung.* 1 g der Probe raucht man im Platintiegel 30 min mit 4 ml 40%iger Flußsäure und 2 ml Schwefelsäure (D 1,83) ab, nimmt den Rückstand mit 4 ml Salpetersäure (D 1,33) und 0,5 ml 30%iger Wasserstoffperoxidlösung wieder auf, dampft nach 15 min zur Trockne ein, löst wieder mit 4 ml Salpetersäure und bringt nochmals zur Trockne. Auf den erkalteten Rückstand läßt man 5 min 2,5 ml 15%ige Salpetersäure einwirken, filtriert und füllt die Lösung in einem 5 ml-Polyäthylenmeßkölbchen zur Marke auf. 0,025 ml dieser Lösung bringt man auf ein Whatman-Papier Nr. 1 CRL (3 × 16 cm), trocknet bei 35° C 5 min im Luftstrom und läßt das Papier in eine Mischung aus 130 ml Aceton und 70 ml Salpetersäure eintauchen. Nach 1 Std, wenn die Flüssigkeit etwa 10 cm hoch gestiegen ist, trocknet man das Papier wieder bei 35° C, setzt es 2 min Ammoniakdämpfen aus, besprüht beide Seiten mit Chinalizarinlösung (0,2 g in 10 ml Pyridin gelöst, mit Aceton auf 100 ml verdünnt und filtriert) und läßt Essigsäuredämpfe einwirken, worauf das Beryllium als malvenfarbiger Streifen sichtbar wird. Die am unteren Rand auftretende starke Violettfärbung kommt von Fe und Al. — Zur Darstellung der Vergleichschromatogramme wird BeO ebenso aufgeschlossen und weiter behandelt wie die Silicatproben. Die Chromatogramme sind monatelang haltbar.

[1] Chim. analytique **42**, 600—602 (1960). Serv. de Min. du Centre d'Études Nucléaires, Fontenay-aux-Roses (Frankreich). G. Denk

Zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Mineralien und Wasser wird nach R. A. Burg und H. F. Conaghan[1] einmal die Summe (Ca + Mg) bei Verwendung von ÄDTA und Eriochromschwarz T in bekannter Weise bestimmt,

während der Calciumgehalt in einer zweiten Probe mit Äthylenglykol-bis-(β-aminoäthyläther)-N,N,N′,N′-tetraacetat (ÄGTA) und Calcon[2] als Indicator bei p_H 13 bestimmt wird. In dieser Probe kann noch der Magnesiumgehalt bestimmt werden, indem man die vorher zugesetzte Menge Natronlauge mit der genau äquivalenten Menge 2 m Salzsäure kompensiert, mit Ammoniakpuffer p_H 10,5 einstellt und mit ÄDTA gegen Eriochromschwarz T titriert. Die Bestimmung ist jedoch nicht sehr genau. — Zur *Bestimmung in Wasser* wird die auf 50 ml verdünnte Probe mit etwas Ascorbinsäure, 2 ml Ammoniak-Pufferlösung p_H 10,5, 2 Tr. 10%iger Kaliumcyanidlösung und Eriochromschwarz T in bekannter Weise mit 0,01 m ÄDTA-Lösung titriert und so die Summe (Ca + Mg) bestimmt. Zur Bestimmung von Calcium wird eine weitere Probe mit Ascorbinsäure, 2 ml Tartratlösung (50 g Kaliumnatriumtartrat-tetrahydrat in 500 ml Wasser), 2 Tr. 10%iger Kaliumcyanidlösung und 2,5 ml 2 m Natronlauge auf 40° C erwärmt. Nach Zusatz von etwas Calcon wird mit 0,01 m ÄGTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rot auf Blau titriert. Ist der Endpunkt unscharf, so wird die Titration in einem neuen Probevolumen wiederholt, dem vor dem Tartratzusatz soviel 0,1 m Magnesiumchloridlösung zugesetzt wird, als der durch die erste Titration ermittelten Summe (Ca + Mg) entspricht. Die *Bestimmung in Mineralien* erfolgt nach der Abtrennung der Sesquioxide in passenden Aliquoten, wobei der Gehalt an Ammoniumchlorid bekannt sein muß. Bei der Bestimmung der Summe werden außer den angeführten Reagentien für jedes Gramm Ammoniumchlorid 9 ml konz. Ammoniaklösung zugefügt (p_H 10,5). Bei der Titration von Calcium ist der Zusatz von 9,5 ml 2 m Natronlauge je Gramm Ammoniumchlorid erforderlich (p_H 13).

[1] Chemist-Analyst **49**, 100—102 (1960). Chem. Lab., Dept. of Mines, Sydney, New South Wales (Australien). — [2] Belcher, R., R. A. Close and R. S. West: Chemist-Analyst **47**, 2 (1958); vgl. diese Z. **166**, 45 (1959). L. J. Ottendorfer

Die Eisen(II)-bestimmung in Silicatmineralien[1] hat A. D. Wilson[2] zu einer *Mikromethode* ausgearbeitet. Man fügt zu 3—20 mg der Probe in einem Polyäthylengefäß 0,1 ml 0,139 n NH_4VO_3-Lösung in 2 n Schwefelsäure und 1 ml 40%iger Flußsäure hinzu. Nach vollständiger Zersetzung (4 Std bis zu 3 Tagen) fügt man 3 ml 10 n Schwefelsäure zu, versetzt mit 5 Tr. 0,01%iger Bariumdiphenylaminsulfonat-Indicatorlösung und titriert mit 0,139 n Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung von Purpur nach Grün (1 ml = 10 mg FeO). — Auch *photometrisch* läßt sich das Eisen(II) in wie oben behandelten Proben erfassen. Man setzt an Stelle der Indicatorlösung jedoch 5 ml 50%iger Berylliumsulfatlösung und im 100 ml-Meßkolben noch 5 ml 0,15%ige 2,2′-Dipyridyllösung sowie 10 ml 50%ige Ammoniumacetatlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und photometriert bei 525 nm in 1 cm-Zellen. — Beide Eisen(II)-bestimmungsmethoden werden gestört, wenn organischer Kohlenstoff, Eisensulfide oder Pyrolusit vorhanden sind.

[1] Wilson, A. D.: Bull. Geol. Survey Gr. Birt. **1955**, No. 9, p. 56. — [2] Analyst **85**, 823—827 (1960). Dep. Sci. Ind. Res., Lab. Government Chemist, Geol. Survey a. Museum, London (England). Klaus Brodersen

Die Titration von Eisen und Titan nebeneinander, besonders im Ilmenit, beschreiben Blanchet und L. Malaprade[1]. Nach dem Aufschluß mit $KHSO_4$ oder K_2CO_3 wird die mindestens 1 n salz- oder schwefelsaure Lösung, die genügend Chlorionen enthalten muß, mit einem Zinkreduktor oder mit flüssigem Zinkamalgam reduziert. Dann wird zunächst Ti^{3+} mit $Cr_2O_7^{2-}$ oder Ce^{4+} gegen Arsenwolframsäure als Indicator (siehe unten) bis zum Umschlag von Blau nach Farblos und anschließend, nach Zugabe von 3—5 ml 85%iger Phosphorsäure, Fe^{2+} mit denselben Maßlösungen gegen Diphenylamin titriert. Größere Mengen Mangan

oder Chrom müssen bestimmt und in Abzug gebracht werden. Stark gefärbte Substanzen, Reduktionsmittel und Nitrate stören. Bei Gegenwart von Fluorionen wird Borsäure zugegeben, allerdings wurde nach einem Aufschluß mit Schwefelsäure-Flußsäure in der Hitze nicht mehr das gesamte Eisen gefunden. Cu^{2+}-Ionen üben auf die Luftoxydation der reduzierten Arsen-Wolframsäure einen katalytischen Einfluß aus. Die *Indicatorlösung*, von der 3—4 Tr. verwendet werden, enthält 100 g der Verbindung $2\,H_3AsO_4 \cdot 18\,WO_3$ im Liter.

[1] Chim. analytique **42**, 603—607 (1960). C. R. P. G.-C. N. R. S., Fac. des Sciences, Univ. Nancy (Frankreich). G. Denk

Bodenuntersuchung. *Organischen Kohlenstoff im Boden* bestimmt L. J. Mebius[1] mit einer modifizierten Dichromatmethode, welche die partielle Zerstörung des Dichromats während des Kochens durch Einführung eines Faktors berücksichtigt. — *Arbeitsweise.* Zu 0,1—0,5 g Feinboden und zu einer Blindprobe gibt man genau 15 ml Dichromat-Schwefelsäure (siehe unten), kocht 30 min unter Rückfluß und titriert nach Abkühlung mit 0,2 n Mohrscher Salzlösung und 3 Tr. Indicator (siehe unten) von Violett auf Hellgrün. Die Titrationsdifferenz zwischen Blindprobe und Analyse multipliziert man mit 0,023, addiert das Produkt zur Titrationsdifferenz und erhält den korrigierten Wert A. Den Gehalt an organischem Kohlenstoff ausgedrückt in Gew.-% erhält man aus folgender Formel: $A \cdot 0{,}2 \cdot 0{,}003 \cdot 100/g$ Boden = %C. *Dichromat-Schwefelsäure.* Man löst 13,072 g Kaliumdichromat und 550 ml Schwefelsäure (D 1,84) in Wasser, verdünnt zu 1 l und erhält eine 0,267 n Kaliumdichromatlösung. — *Mohrsche Salzlösung.* Man löst 78,390 g $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6\,H_2O$ und 50 ml Schwefelsäure (D 1,84) in Wasser, verdünnt zu 1 l und erhält eine 0,2 n Lösung. — *Indicator.* Man löst 200 mg N-Phenylanthranilsäure in 0,2%iger Sodalösung.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 120—124 (1960). Inst. Bodenfruchtbarkeit, Groningen (Niederlande). W. Grütz

Über Ausschaltung von Störungen durch Mangan bei der ÄDTA-Titration von austauschbarem Magnesium berichten H. H. Cheng und L. T. Kurtz[1]. Verff. können Magnesiumtitrationen in Gegenwart von 1 ml austauschbarem Mangan je 100 g Boden durch Zufügung von Cyanoferrat(II) ausführen. Bei größeren Mangangehalten filtrieren sie den Mangancyanoferrat(II)-niederschlag vor der Magnesiumtitration ab. — *Arbeitsweise.* 20 g Boden schüttelt man 1 Std in 100 ml einer 1 n Ammoniumacetatlösung und filtriert den Extrakt durch ein Whatman-Nr. 42 Filterpapier. Aliquote Teile von 10 ml verdünnt man auf etwa 100 ml, stellt p_H 10 durch Zufügung von 20 ml Pufferlösung (siehe unten) ein, fügt 20 ml einer 20%igen Natriumwolframatlösung zu, erwärmt 1 Std, filtriert und wäscht mit 1:20 verd. Pufferlösung. Zur Ausschaltung der Manganstörung fügt man je 10 Tr. von Manganentstörungsreagentien (siehe unten) zu und führt die ÄDTA-Titration unter Fluorescenzlicht unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator bis zum Endpunkt, angezeigt durch den Wechsel der Farbe von Weinrot zu Blau, aus. In ähnlicher Weise kann man auch Calcium plus Magnesium bestimmen (hierbei fällt der Zusatz von Wolframatlösung weg) und dann den Calciumgehalt berechnen. — *Pufferlösung* p_H 10. Man löst 67,5 g Ammoniumchlorid in 200 ml Wasser, mischt mit 570 ml konz. Ammoniak und verdünnt zu 1 l. — *Manganentstörungsreagentien.* 1. 2%ige Kaliumcyanidlösung, 2. reines Triäthanolamin, 3. 4%ige Kaliumcyanoferrat(II)-trihydratlösung.

[1] J. agric. Food Chem. **8**, 24—26 (1960). Agronomy Dept. Univ., Urbana, Ill. (USA). W. Grütz

Eine Methode zur Bestimmung geringer Mengen Carbonat in Schlacken in Gegenwart größerer Mengen Sulfid entwickeln B. N. Samaddar und D. Lahiri[1] durch Modifizierung der Methode von F. E. Jones[2]. Die Probe wird in einer geschlossenen Apparatur bei vermindertem Druck in Anwesenheit von etwa 4 ml 2%iger Kaliumchromatlösung mit etwa 5 ml 2,5 n Salzsäure versetzt und zum Sieden erwärmt. Das entweichende CO_2 wird von überschüssiger Standardbariumhydroxidlösung absorbiert und der Überschuß nach beendeter Absorption mit 0,05 n Salzsäure zurücktitriert (Phenolphthalein als Indicator). Störungen durch Schwefelwasserstoff und Chlor werden nicht gefunden. Die Titerstellung der Salzsäure erfolgt mit $CaCO_3$; die Säure dient dann ihrerseits zum Einstellen der Bariumhydroxidlösung (häufige Kontrolle). 125 mg Schlacke enthielten (im Mittel von 3 Bestimmungen) 0,76 mg Carbonat (auf $CaCO_3$ berechnet).

[1] Indian J. appl. Chem. **23**, 98—100 (1960). Appl. Chem. Dept., Univ. Calcutta (Indien). — [2] J. Soc. Chem. Ind. **59**, 21 (1940). E. Bankmann

Zur Bestimmung des Carbonatgehalts von Natriumperoxid zersetzt M. Viltange[1] die Einwaage (etwa 100—300 mg) mit 5 ml 4 n Schwefelsäure, leitet das entweichende Gas über $CaCl_2$ und Ascarite und wägt das hier absorbierte CO_2. Der durch die Apparatur gesaugte Luftstrom wird mit $CaCl_2$ und Ascarite gereinigt. Die Schwankungen betragen 1—2%. Aus dem CO_2-Gehalt und der thermogravimetrischen Zersetzungskurve lassen sich die einzelnen Bestandteile des Peroxids (Na_2O_2, Na_2O, NaOH, Na_2CO_3, H_2O) berechnen.

[1] Chim. analytique **42**, 608—614 (1960). C.N.R.S. (Frankreich). G. Denk

Molybdän (1%) in 3% Uran enthaltenden Thoriumoxiden läßt sich nach D. L. Manning, R. G. Ball und O. Menis[1] polarographisch bestimmen, wenn in Nitrilotriessigsäure-lösung (NTE) beim p_H-Wert 3,0 gearbeitet und die 1. Ableitung des Polarogramms nach M. T. Kelley und D. J. Fisher[2] aufgenommen wird. Das Polarogramm liefert dann 4 Mo-Stufen bei —0,22, —0,33, —0,48 und —0,64 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Auf der Höhe der 4. Stufe läßt sich dann eine Bestimmung von Mo aufbauen, da das Halbstufenpotential von Uran (—0,31 und —0,23 V) dann genügend getrennt liegt. — *Vorschrift.* Die Probe mit 5—200 μg Mo^{VI} wird mit 5 ml Grundlösung (s. u.) versetzt, der p_H-Wert wird mit 1 n Salzsäure auf 0,3 eingestellt und die Lösung auf 10 ml aufgefüllt. Nach Einsetzen der Tropfelektrode wird das Polarogramm zwischen —0,4 und —0,8 V aufgenommen. In uranfreien Lösungen wird die 3. Stufe bei —0,48 V, sonst die 4. Stufe bei —0,64 V vermessen und gegen Eichpolarogramme ausgewertet. — Der Einfluß des p_H-Wertes und der NTE-Konzentration ist eingehend untersucht. Bei einem Gehalt von 70 μg Mo sind Mengen von 80—100 μg Cr^{VI}, Cu^{II}, Ti^{IV} und Ni^{II} zulässig, Th^{IV} bis zu 25 mg und U^{VI} bis zu 1 mg, Fe^{III} bis zu 500 μg. Bei Anwesenheit von Hg^{II} werden die Spitzenhöhen, nicht aber die Halbstufenpotentiale verändert, Mo muß dann nach der Methode mit Eichzusatz bestimmt werden. Der mittlere Fehler der Methode liegt bei 6%. In coulometrischen und spektralphotometrischen Messungen werden die ersten 3 Stufen der Reduktion von Mo^{VI}, die 4. Stufe einer Mo^{V}-Reduktion zugeordnet. Alle Stufen sind irreversibel. — *Grundlösung* (0,3 m NTE): 5,7 g nach W. J. Blaedel und H. T. Knight[3] gereinigte NTE wird in Natriumcarbonatlösung vom p_H-Wert 8 gelöst, die Lösung wird mit 6 n Perchlorsäurelösung auf den p_H-Wert 3,0 eingestellt und auf 100 ml aufgefüllt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1247—1250 (1960). National Lab., Oak Ridge, Tenn., (USA). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 929 (1958); vgl. diese Z. **166**, 44 (1959). — [3] Analyt. Chemistry **26**, 741 (1954); vgl. diese Z. **151**, 431 (1956). K. Cruse

Zur polarographischen Bestimmung von Zinn in Zinndioxid hat S. L. PHILLIPS[1] folgende Vorschrift ausgearbeitet: Die Probe von etwa 20 bzw. 100 mg wird in einem Verbrennungsröhrchen mit 1 bzw. 20 ml 57%iger Jodwasserstoffsäure übergossen und das Röhrchen unter Stickstoff zugeschmolzen. In einem Ofen wird dann unter stetem Bewegen des Röhrchens bei 110 bzw. 130°C in 10—20 min gelöst. Die Lösung wird in konz. Salzsäure (3 ml) gegeben, es wird mit Salzsäure (1:1) nachgewaschen, alle Lösungen werden vereint und mit Salzsäure (1:1) auf 50 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird dann mit 2 ml 70%iger Perchlorsäure vermischt, es werden 10 Tr. 0,5%ige Gelatinelösung zugefügt, das Ganze wird auf 50 ml verdünnt. 25 ml dieser gut durchmischten Verdünnung werden 8 min mit Stickstoff durchperlt, man setzt 7,6 g festes Ammoniumjodid hinzu, läßt es bei strömendem Stickstoff zur Auflösung kommen und polarographiert dann die ruhende Lösung in Stickstoffatmosphäre. Die bei —0,4 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode beginnende Stufe wird gegen Eichpolarogramme ausgewertet, ihre Höhe ist für $0{,}17—1{,}7 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen dem Gehalt linear proportional. Als Leitsalz kann bei Proben bis 20 mg auch 1 m Salzsäure mit 4 m Ammoniumchlorid dienen, wobei außer Gelatine auch 2—5 mg Ascorbinsäure zugefügt werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1062—1064 (1960) I. B. M. Res. Lab., Poughkeepsie, N. Y. (USA). K. CRUSE

Die Bestimmung von Alkalimetallen und Halogeniden in Zirkoniumdioxid, das durch Aufschluß des Erzes mit KHF_2 gewonnen worden ist, führen S. V. ELINSON und A. T. REZOVA[1] durch, nachdem durch Hochspannungsdialyse zuvor eine Abtrennung der zu bestimmenden Ionen stattgefunden hat. Der beschriebene Elektrodialysator (Abb. 1) besteht aus einer Glaswanne, welche durch zwei Diaphragmen (Zellophan) (*5*) in drei Kammern (*1*, *2* und *3*) geteilt wird. In die beiden äußeren Kammern (*1* und *3*) sind zwei Platinelektroden (Netze oder Bleche) (*4*) eingebaut, während sich in der mittleren Kammer (*2*) ein Rührer (*6*) befindet. Der Abstand der beiden Elektroden beträgt etwa 6—8 cm und die angelegte Gleichspannung 2000 Volt bei einer Stromstärke von maximal 300 Milliamp. Die zu untersuchende Zirkoniumdioxidprobe wird in die mittlere Kammer gegeben und mit bidest. Wasser aufgeschlämmt. Dann wird der Strom eingeschaltet und unter ständigem Rühren die Suspension solange dialysiert, bis die Stromstärke auf 4 bis 5 Milliamp. abgesunken ist, dann entleert man die Elektrodenkammern, füllt sie wieder mit dest. Wasser und setzt die Dialyse fort, bis die Stromstärke wieder auf 4—5 Milliamp. gesunken ist. Bei größeren Gehalten an Alkalien und/oder Halogen (von der Darstellung herrührend) wird dieser Vorgang 2—3mal wiederholt. In den Elektrodenraumlösungen läßt sich Kalium z. B. durch Titration mit Tetraphenylborat bestimmen, während Fluor photometrisch oder gravimetrisch (als PbClF) bestimmt werden kann. Die mitgeteilten Analysenwerte zeigen sowohl für die Bestimmung des Kaliumgehaltes (0—10%) als auch des Fluorgehaltes (0 bis 3%) sehr gute Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten.

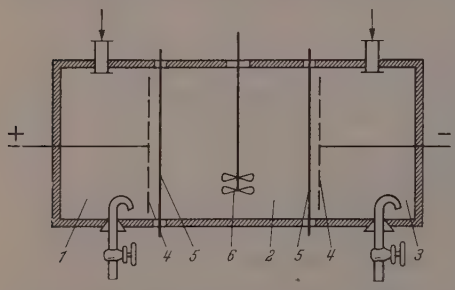


Abb. 1. Elektrodialysator nach ELINSON und REZOVA

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1209—1210 (1960) [Russisch]. H. WUNDERLICH

Die spektrographische Bestimmung von Hafnium und Zirkonium in binären Mischungen ihrer Oxide beschreiben K. S. RAJAN und J. GUPTA[1]. 5 mg der Analysenprobe werden in die Bohrung der unteren Spektralkohleelektrode eingefüllt und mit 1—2 Tr. einer Lösung von Phenol-Formaldehydharz in Aceton festgeklebt. Zur Anregung dient ein mit Hochfrequenz gezündeter intermittierender Wechselstrombogen von 4—5 Amp. Für Hf in Zr kann das Analysenlinienpaar Hf II 2641,4/Zr II 2643,4 über einen Konzentrationsbereich von 0,03—64% angewandt werden. Für das umgekehrte Mengenverhältnis (0,1—90%) benutzten die Verff. die Linienpaare Zr II 2678,6/Hf II 2666,0, Zr II 2700,1/Hf II 2706,7 und Zr II 2722,6/Hf II 2706,7. Die Auswertung erfolgt in üblicher Weise über Eichkurven, die mit synthetisch hergestellten Testmischungen aufgenommen wurden. Die Standardabweichungen liegen zwischen 5 und 8,8%.

[1] J. sci. ind. Res. B, **19**, 341—344 (1960). Nat. Chem. Lab., Poona (Indien).
J. VAN CALKER

Zur quantitativen Analyse des Graham-Salzes (Bestimmung der *Ortho-*, *Pyro-*, *Tri-* und höheren *Polyphosphate*) geben A. SWINARSKI und M. PIOTROWSKA[1] neue Arbeitsvorschriften, die sich auf die Methode von L. T. JONES[2] gründen. Vor allem werden der Einfluß des p_H-Wertes berücksichtigt und die zeitlichen Bedingungen untersucht, unter denen die erhaltenen Niederschläge der Polyphosphate abzufiltrieren sind, die mit Bariumchlorid in saurem und alkalischem Medium erhalten werden. — *Zur Analyse* wird eine Stammlösung durch Auflösen von 1 g Graham-Salz in 200 ml dest. Wasser hergestellt. Die Lösung hat einen p_H-Wert von 6,5. — *Bestimmung des Gesamt-P_2O_5-Gehalts.* 10 ml der Stammlösung verdünnt man im Becherglas zu 100 ml mit dest. Wasser. Man fügt 25 ml Salpetersäure (D 1,2) zu und kocht vorsichtig 15 min, um alle Phosphate in Orthophosphat zu überführen. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur neutralisiert man den Säurenüberschuß mit Ammoniak. Hierauf fällt man mit Ammoniummolybdat, wäscht den Niederschlag wie üblich und titriert mit 0,1 n Natronlauge. — *Bestimmung höherer Polyphosphate.* 10 ml der Stammlösung verdünnt man auf 50 ml mit dest. Wasser und stellt mit 1 n Salzsäure auf p_H 3 ein. Steht kein p_H-Meter zur Verfügung, so neutralisiert man gegen Methylorange als Indicator und versetzt mit einem Überschuß von 0,5 ml 1 n Salzsäure. Zu dieser Lösung fügt man 15 ml 2,5%ige Bariumchloridlösung zu. Nach nicht weniger als 20 min und vollständiger Ausfällung filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kleinen Portionen kalter 0,1%iger Bariumchloridlösung, löst ihn dann in Salpetersäure (D 1,2) und kocht (Überführung in Orthophosphat). In dieser Lösung ermittelt man als Magnesiumpyrophosphat oder mit Ammoniummolybdat den Phosphatgehalt (berechnet als P_2O_5). — Im *Filtrat* bestimmt man *Trimetaphosphat*; man versetzt mit Phenolphthalein und alkalisiert sorgfältig mit 1 n Natronlauge bis p_H 8. Ein größerer Laugenüberschuß erweist sich als schädlich. Zur Ausfällung des vorhandenen Ortho- und Pyrophosphats fügt man 2,5%ige Bariumchloridlösung hinzu. Den so entstandenen Niederschlag filtriert man nach 30 min und wäscht ihn mit 0,1%iger Bariumchloridlösung. Das Filtrat kocht man mit Salpetersäure, bis alles eingedampft ist. Erst dann besteht Sicherheit, daß alles Trimetaphosphat zu Orthophosphat hydrolysiert. Den Rückstand verdünnt man mit Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und fällt das Orthophosphat wie oben. — *Bestimmung des Orthophosphats.* 10 ml der Stammlösung verdünnt man im Becher auf 100 ml mit dest. Wasser und säuert mit 1 n Salzsäure an. Hierbei verfährt man wie bei der Bestimmung der Polyphosphate. Auch in diesem Falle soll eine frische Graham-Salzlösung verwendet werden, um Fehler durch Hydrolyse der Polyphosphate zu vermeiden. Zum auf 20°C abgekühlten Filtrat nach ihrer Ausfällung fügt man 10 g Ammoniumnitrat, vermischt mit Ammoniummolybdat und ermittelt den P_2O_5-Gehalt im Ammonium-

phosphomolybdat volumetrisch. — *Die Bestimmung der Pyrophosphate* erfolgt im Filtrat nach Abtrennung der höheren Polyphosphate. Man verdünnt dieses Filtrat auf 125 ml, gibt 5 ml 10%ige Mangan(II)-chloridlösung hinzu und stellt mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 4,1 ein. Anschließend versetzt man mit 8 ml Aceton und läßt 12—16 Std stehen, um alles Mangan(II)-pyrophosphat ausfallen zu lassen. Dann filtriert man ab und wäscht den Rückstand mit 0,1%iger Mangan(II)-chloridlösung. Man löst den Niederschlag in 1:1-verdünnter Salpetersäure, kocht zur Umwandlung in Orthophosphat und ermittelt dieses wie angegeben. — Die Summe der für die einzelnen Phosphate gefundenen P_2O_5-Werte stimmt sehr gut mit dem Wert für Gesamt-P_2O_5 überein. Die Abweichungen wurden hierfür zu 0,05—0,08% für Trimetaphosphat und Orthophosphat zu 0,45—0,65% sowie für Pyrophosphat zu 0,23—0,30% gefunden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 435—443 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem., Univ. Toruń (Polen). — [2] Ind. Engng. Chem., Anal. Edit. **14**, 536 (1942). H. Freytag

Für die Bestimmung von Perchlorat in zu pyrotechnischen Zwecken verwendetem Ammoniumperchlorat schlagen E. A. Burns und R. F. Muraca[1] eine volumetrische Methode mit Titan(III)-chlorid unter Verwendung von Osmiumtetroxid als Katalysator vor. Als Apparatur dient eine der gewöhnlich zur Verwendung von Titan(III)-chlorid unter Luftabschluß benutzten Anordnungen. — *Arbeitsweise.* 1 g der Ammoniumperchloratprobe (auf 0,1 mg genau gewogen) wird gelöst und in einem 250 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. In einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben versetzt man 25 ml der Probelösung mit 50 ml luftfreier Salzsäure (36—38%ig), fügt 1—2 g Natriumhydrogencarbonat hinzu, bedeckt den Kolben mit einem Uhrglas und läßt aus einer Pipette 50 ml Standardtitanchloridlösung (s. u.) schnell zufließen. Nach rascher Zugabe von 1 ml Osmiumtetroxidlösung (0,008 m in 0,1 n Schwefelsäure) schließt man die Schliffverbindung zu einem zweiten Erlenmeyer-Kolben, der 100 ml 12 n Salzsäure enthält; dieser ist mit einem dritten Kolben verbunden, der mit 100 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung gefüllt ist. Die Lösung in dem Reduktionskolben wird 10 min gekocht, danach zunächst auf Zimmertemperatur und dann in Eis abgekühlt. Während dieser Zeit hebert man Natriumhydrogencarbonatlösung in den mittleren Kolben, welcher Salzsäure enthält. Man gibt in den Kolben, der die Probe enthält 5 ml 20%ige Ammoniumthiocyanatlösung als Indicator und titriert sofort mit Eisenammoniumsulfatlösung (160 g und 28 ml Schwefelsäure/l, eingestellt gegen die Standardtitanchloridlösung) zu einem beständigen rotbraunen Endpunkt. Neben der Probe ist ein in gleicher Weise behandelter Blindwert zu titrieren. — Der Ammoniumchloratgehalt kann meist vernachlässigt werden. — *Standardtitanlösung.* 150 ml 20%ige Titan(III)-chloridlösung + 100 ml Salzsäure im Liter, eingestellt gegen Kaliumdichromat unter Verwendung von Natrium-p-diphenylaminosulfonat als Indicator.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1316—1319 (1960). Jet Propulsion Lab., Calif. Inst. Technol., Pasadena, Calif. (USA). / Annemarie Hollstein

Zur komplexometrischen Zinkbestimmung in Lösungen für die Phosphatierung trennt A. T. Kabakov[1] das Zink zunächst mit Hilfe des Anionenaustauschers ÄDÄ-10p in der Cl-Form von störenden Begleitstoffen (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ca, Mg, PO_4^{3-}) ab. — *Ausführung.* Man füllt den Anionenaustauscher in eine 50 ml-Bürette etwa 35 cm hoch ein und bringt ihn mit 2 n Salzsäure in die Cl-Form. 5 ml der zu untersuchenden Phosphatierungsflüssigkeit werden mit konz. Ammoniak (1—2 Tr.) neutralisiert und mit 2 n Salzsäure auf 20 ml verdünnt. Man läßt die Lösung mit der Geschwindigkeit 3 ml/min durch die Säule fließen und wäscht mit 200 ml 2 n

Salzsäure (5 ml/min) nach. Dann eluiert man mit 150—200 ml Wasser (5 ml/min), versetzt das Filtrat mit 5 ml Ammoniakpuffer und titriert mit ÄDTA-Lösung gegen Chromdunkelblau als Indicator bis zum Farbumschlag Rot-Blau.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1356 (1960). [Russisch]. Erstes Uraler Rohrwerk (UdSSR). O. Gautsch

Chloridbestimmung in Schwefelsäure mittels Rechteckwellenpolarographie. Y. Yasumori und T. Eguchi[1] haben in einer ausführlichen Untersuchung gezeigt, daß sich mit der Square-wave-Polarographie eine Chloridbestimmung in Schwefelsäure gut ausführen läßt, wenn in 5 m Schwefelsäure gearbeitet wird, da die Chloridspitze dann von Kupfer getrennt erscheint. Die Linearität der Eichkurve für 3—10 mg Cl/l ist besonders gut, wenn mit einem Spannungsdurchgang von nur 0,1 V/min gearbeitet wird. Kupfer- und Chloridspitze fallen in 10 m Schwefelsäure zusammen, die Spitzenhöhen verhalten sich dann aber nicht genau additiv.

[1] Jap. Analyst **9**, 680—685 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yanagimoto Co., Ltd. Kyoto (Japan). K. Cruse

Über die Bestimmung von Spuren Kupfer, Blei und Chlorid in Schwefelsäure mit Hilfe der Square-wave-Polarographie berichtet Y. Yasumori[1]. Dazu wird die Schwefelsäure geeignet verdünnt (5 molar für Cu und 10 molar für Pb und Chlorid). Zur Erhöhung der Empfindlichkeit arbeitet man bei erhöhter Temperatur (50° C für Cu und Pb und 25° C für Cl). Die Temperatur wird mit Thermostaten konstant gehalten. Da bei sehr niedrigen Konzentrationen die Stufenhöhe keine lineare Funktion des Gehaltes ist, muß die Auswertung über Eichkurven erfolgen. Zur Aufstellung der Eichkurven ist eine völlig reine Schwefelsäure erforderlich. Die Kupfergehalte von Schwefelsäure dürfen 0,6 ppm und die Bleigehalte 2 ppm nicht übersteigen (japanische Industrie-Norm). Ein Blockschaltbild und eine kurze Beschreibung des Gerätes werden gegeben. Sauerstoff und Schwefeldioxid werden durch Stickstoffentlüftung entfernt.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 3385—3386 (1960). Yanagimoto Co., Ltd., Kyoto (Japan). E. Bankmann

Blei in Tetrafluoroborsäure bestimmen I. M. Jurist und P. G. Šachova[1] komplexometrisch. Vierwertiges Zinn stört nicht. Der Fehler beträgt etwa 2% bezogen auf die Ergebnisse der gravimetrischen Sulfatmethode. Eine Analyse dauert etwa 30 min. — *Ausführung.* Man füllt 20 ml der filtrierten Probelösung auf 200 ml auf. 10 ml dieser Lösung versetzt man mit 5—6 Tr. Perhydrol, um vorhandenes zweiwertiges Zinn aufzuoxydieren, außerdem fügt man 25 ml 4%ige NaF-Lösung zur Maskierung des Zinns, sowie 50 ml Wasser zu. Nachdem man die Lösung 15 min gekocht hat, gibt man zu der wieder abgekühlten Lösung 10 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung (eingestellt mit Bleilösung aus metallischem Blei), 0,2 g Indicator (1 g Chromogenschwarz und 99 g NaCl), und solange Pufferlösung zu (54 g NH_4Cl und 350 ml Ammoniak im Liter), bis die Flüssigkeit deutlich blau gefärbt ist, und fügt darauf noch weitere 5 ml zu. Danach ist der ÄDTA-Überschuß mit 0,05 n $ZnSO_4$-Lösung zurückzutitrieren.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1354—1355 (1960) [Russisch].
Hans-Joachim Drewitz

Pflanzenanalyse. Ein fluorimetrisches Verfahren bei der papierchromatographischen Pflanzenanalyse von *Äsculetin* (6,7-Dioxycumarin), *Scopoletin* (6-Metoxy-7-hydroxycumarin) und *Äsculin* (6-Glucoxy-7-hydroxycumarin) schlug F. Eberhardt[1] vor. — *Arbeitsweise.* Für die quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043a werden die Flecken

ausgeschnitten und mit Pufferlösungen von verschiedenen p_H-Werten (siehe unten) besprüht. Die Fluorescenzintensität der noch feuchten Papierstreifen wird nun bei verschiedenen p_H-Werten in einem von E. Hadorn und A. Kühn[2] für die quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen verwendeten Photometer gemessen. Die einzelnen Meßwerte, die man bei millimeterweisem Vorschub des Papiers am Spalt vorbei erhält, ergeben addiert den relativen Fluorescenzwert des Fleckes. Die relativen Fluorescenzwerte bei verschiedenen p_H-Werten ergeben eine p_H-Fluorescenzkurve, die eine Unterscheidung der Stoffe ermöglicht. — *p_H-Pufferlösungen.* p_H 2,9:0,1 n Essigsäure; p_H 3,2—5,6: Acetatpuffer; p_H 6,2—11,2: Phosphatpuffer; p_H 12,6: 0,1 n Natronlauge.

[1] Z. Naturforsch. **15b**, 61—62 (1960). Botan. Inst. Univ. Tübingen. — [2] Z. Naturforsch. 8b, 582 (1953); vgl. diese Z. **146**, 240 (1955). W. Grötz

Über eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von 3,6-Anhydrogalaktose und Galaktose in Polysacchariden von Meeresalgen *(Agar, Carrageenin, Furcellaran)* berichtet W. Yaphe[1]. Die Methode beruht auf der Bestimmung von 3,6-Anhydrogalaktose mit Resorcin, Bestimmung der Summe beider Zucker mit Anthron und Differenzbildung. Die Methode läßt sich zur Bestimmung anderer Algen-Polysaccharide heranziehen, wenn alle Zucker bekannt sind. Eine Störung durch unbekannte Zucker wird dadurch angezeigt, daß für die 3,6-Anhydrogalaktose mit Resorcin einerseits und Anthron andererseits verschiedene Werte erhalten werden. — *Bestimmung von 2,2-Anhydrogalaktose.* 2 ml einer Lösung mit 5—40 μg 3,6-Anhydrogalaktose oder 30—200 μg Polysaccharid werden in ein Reagensglas gegeben und mit einer Glaskugel bedeckt. Proben von Agar, Carrageenin und Furcellaran werden im Vakuumofen bei 65° C über P_2O_5 getrocknet, davon werden 25 mg in 100 ml gesätt. wäßr. Benzoesäure gelöst und aliquote Teile mit Wasser verdünnt. Das Reagensglas wird in ein Eisbad gestellt und dann 10 ml Resorcinreagens (siehe unten) zugegeben. Der Inhalt wird vermischt und dabei im Eisbad belassen. Dann wird sogleich 10 min bei 80° C erwärmt, danach 1,5 min ins Eisbad gestellt und die Extinktion bei 550 nm innerhalb 15 min gegen eine Blindprobe gemessen. Die Reaktion wird in diffusem Licht ausgeführt, direktes Sonnenlicht ist zu vermeiden. Berechnung: $C_x = E_x \cdot C_{ag} \cdot 0{,}89\ E_{ag}$, wobei C_x die Konzentration an 3,6-Anhydrogalaktose als $C_6H_7O_4$, E_x die Extinktion der Probe, E_{ag} die Extinktion des 3,6-Anhydrogalaktose-Standards und C_{ag} die Konzentration des Standards sind. Als Standard benutzt man das beständigere Diäthylmercaptal von 3,6-Anhydrogalaktose, das zum Gebrauch demercaptalisiert wird. — *Bestimmung von 3,6-Anhydrogalaktose neben Galaktose.* 10 ml Anthronreagens (siehe unten) werden in ein Reagensglas gebracht, dieses wird mit einer Glaskugel bedeckt und 5 min im Eisbad abgekühlt. Eine 2 ml-Probe mit 5—40 μg 3,6-Anhydrogalaktose oder 30 bis 200 μg Polysaccharid wird ohne zu mischen zugegeben. Erst nach 2 min Kühlung im Eisbad wird mittels eines Glasstabs vermischt, der im Glas belassen wird. Man erhitzt 5 bzw. 20 min bei 80° C, kühlt 5 min im Eisbad ab und mißt beide Extinktionen bei 625 nm gegen eine Blindprobe. — Berechnung: μg Galaktose / 2 ml $= \dfrac{E_x^{20} \cdot K_{ag}^{\,5} - E_x^{\,5} \cdot K_{ag}^{\,20}}{K_{ag}^{\,5} \cdot K_g^{\,20} - K_{ag}^{\,20} \cdot K_g^{\,5}}$. Galaktose als $C_6H_8O_4$ im Polysaccharid = obige Formel · 0,9. — μg 3,6-Anhydrogalaktose 2 ml $= \dfrac{E_x^{\,5} \cdot K_g^{\,20} - E_x^{\,20} \cdot K_g^{\,5}}{K_{ag}^{\,5} \cdot K_g^{\,20} - K_{ag}^{\,20} \cdot K_g^{\,5}}$. 3,6-Anhydrogalaktose als $C_6H_8O_4$ im Polysaccharid = obige Formel · 0,89. Dabei bedeuten: E = Extinktion; K = Extinktion Konzentration in μg 2 ml; die Indices: x = Probe; g = Galaktosestandard; ag = 3,6-Anhydrogalaktose-Standard, 5, 20 = Erhitzungsdauer in Minuten. — Eine weitere Berechnungsmethode ist im Original angegeben. Ebenso finden sich dort Angaben über Ausbeuten und Ab-

weichungen. — *Resorcinreagens.* Von einer monatlich frisch bereiteten Vorratslösung von 130 mg in 100 ml absol. Äthanol werden 10 ml zu 100 ml 12 m Salzsäure gefügt und gemischt. — *Anthronreagens.* 0,2 g Anthron werden in 100 ml 83,6 Gew.-%iger Schwefelsäure gelöst und bei 4° C aufbewahrt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1327—1330 (1960). Atlantic Regional Lab., Nat. Res. Council, Halifax, Nova Scotia (Canada). R. Fresenius

Carbazol und seine Homologen im Wilmington-Petroleum (Californien) identifizieren R. V. Helm, D. R. Latham, C. R. Ferrin und J. S. Ball[1] durch Gaschromatographie, Massenspektrometrie und Molekülspektroskopie. Dazu entasphaltieren sie das Rohöl zunächst mit n-Pentan[2] und führen anschließend eine Trennung nach zwei Methoden durch. *1.* Die Destillation liefert unter anderem eine Fraktion zwischen 175° und 250° C bei 40 Torr, die in einer 1,80 m langen (⌀ 2,5 cm) Stedman-Kolonne fraktioniert wird. Die Fraktion 320—330° C (bei 760 Torr) wird mit Natriumamid und flüssigem Ammoniak behandelt (Vorschrift siehe Originalarbeit). Der entstandene Niederschlag wird nach der Hydrolyse mit n-Pentan und Benzol extrahiert. Aus dem Extrakt wird nach dem Abziehen des Lösungsmittels gaschromatographisch (Hochvakuum-Siliconfett auf Chromosorb, 250° C) ein Carbazolkonzentrat abgetrennt. — *2.* Bei der Adsorption des entasphaltierten Rohöls an Florisil (ein synthetisches Magnesiumsilicat[2]) erhält man ein Stickstoffkonzentrat, das durch Molekulardestillation bei $4 \cdot 10^{-5}$ Torr in vier Fraktionen aufgetrennt wird. Die erste Fraktion ($t_{max} = 110°$ C) wird gaschromatographiert. Durch Massenspektrometrie, sowie durch Aufnahme der UV- und IR-Spektren lassen sich in den nach beiden Verfahren gewonnenen Konzentraten Carbazol und seine Homologen nachweisen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1765—1767 (1960). Laramie Petr. Res. Center, Bureau of Mines, U. S. Dept. Interior Laramie, Wyoming (USA). — [2] Helm, R. V., D. R. Latham, C. R. Ferrin and J. S. Ball: Ind. Engng. Chem., Chem. Engng. Data Series **2**, 95 (1957). H.-J. Drewitz

Sind Bleitetraäthyl (TEL) und Bleitetramethyl (TML) gleichzeitig in Benzinen vorhanden, so ist es nicht möglich, sie auf dem herkömmlichen Weg durch Bestimmung des Bleis zu analysieren. Von H. E. Howald, W. C. Ferguson und L. R. Snyder[1] wurde deshalb eine massenspektrometrische Methode ausgearbeitet. Man stellt zwei synthetische Mischungen her, die eine enthält 3,0 ml TML, die andere ebensoviel TEL in einer Gallone (4,54 l). Für TML wird Peak 253 und für TEL Peak 295 aufgenommen. Werden genau gleiche Probenmengen verwendet, so berechnen sich

ml TML/Gallone = Probe 253-Peakhöhe · 3,00/Standard 253-Peakhöhe und
ml TEL/Gallone = Probe 295-Peakhöhe · 3,00/Standard 293-Peakhöhe.

Wenn das Einlaßsystem des Massenspektrometers auf 300° C geheizt und an Stelle des Quecksilber-Einlaßventils ein solches aus Gallium verwendet wird, erhält man keine TML- oder TEL-Peaks mehr. — Die Genauigkeit des Verfahrens wurde an verschiedenen Benzinen geprüft und ergab befriedigende Resultate.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1814—1815 (1960). Res. Dept., Union Oil Co. of California, Brea, Calif. (USA). J. Rasch

1 ppm Dichloräthylen in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt J. Serpinet[1] durch Kombination präparativer Gaschromatographie und Massenspektrometrie. In Laboratorien, die nicht mit Massenspektrometern ausgerüstet sind, lassen sich solche Spurenbestimmungen einfacher auch durch Verwendung normaler Trennsäulen in Verbindung mit Ionisationsdetektoren ausführen. Das Prinzip der Methode

beruht auf der polyamidativen Trennung an Säulen mit 20 mm Ø, wobei die Probe eine Markierungssubstanz zugesetzt wird. Der Markierer hat die gleiche Retentionszeit wie die Spurenkomponente, welche bei der gewählten Anordnung nur einen Wärmeleit-Detektor nicht anzeigt wird. Gleichzeitig erscheinen der Markierer und die Kohlenwasserstoffe der Spurenkomponente. Das aufgefangene Substanzgemisch wird in dem Massenspektrographen Mercoglobal Vokers MS 2) bei einer Massenzahl analysiert, bei der nur die Spurenkomponente, nicht aber der Markierer, angezeigt wird. Zur Trennung sind an früher beschriebener (vgl. Trennungsgrad) Verwendung. Bedingungen bei der Analyse von Dichlorbiphenyl in Tetrachlorkohlenstoff sind: 3 ml Probe werden an einer 3 m-Säule (2 mm Innere Weite gefüllt mit 40 Teilen Porolithvarius F 32 und 100 Teilen „Ucon-Öle“ 40 bis 70 mesh) bei einem Trägergasdurchsatz von 500 ml H_2/min chromatographiert. Den Tetrachlorkohlenstoff sind vor der Chromatographie 2% Perchlorbiphenyl zugesetzt worden. Da die Säule durch die aufgegebenen Mengen Substanz überlastet ist, wird keine vollständige Trennung erreicht. Mit der zweiten Bande erscheint wenig Dichlorbiphenyl und mit der dritten bis vierten Bande an Dichlorbiphenyl. Beide Substanzen werden aufgefangen und bei der Massenzahl 96 und 72 untersucht. Das Verhältnis der Intensität der beiden Massenzahlen ist bei gleicher Menge Markierer (Massenzahl 72) proportional der Menge an Dichlorbiphenyl.

[1] Chim. analytique 42, 433—438 (1960). Soc. Electrochimie, Centre Recherches Lyon a Pierre-bénite Rhône (Frankreich). — [2] Siehe vgl. auch: Chim. analytique 41, 144 (1959); vgl. diese Z. 172, 305 (1960). E. Bayer

Zur Identifizierung und Bestimmung von Flavanolderivaten, die mit *kondensierten Gerbstoffen* vergesellschaftet sind, haben D. G. Roux und A. E. Maties[1] selektive Sprühreagenzien angegeben. Eine *Ammoniumsalz-Fällung* ($3^1/_2$%ig) spricht vorzugsweise auf Pyrogallol- und Brenzcatechinderivate an. *Ammoniakalische Silberamminlösung* (siehe unter I) wird durch Verbindungen mit benachbarten phenolischen Hydroxylgruppen schon reduziert, während sie mit Monohydroxy- und meta-Dihydroxyverbindungen nur langsam reagiert. Die Fleckenfarbe wird durch die Art des Flavanols etwas modifiziert. *Benzidinsalz-Sprühreagens* (siehe unter II) zeigt ein gelbes Selektivmittel. Die mit den bekannten Flavanolen erhaltenen Färbungen sind in einer Tabelle aufgeführt. *Vanillin-p-toluolsulfonsäure-reagens* (siehe unter III) gibt bei Flavanolen mit Phloroglucinkern stark violettrote Färbungen, bei solchen mit Resorcinkern schwach rosarote Färbungen nach längerem Erhitzen. $3^1/_2$%ige alkoholische p-Toluolsulfonsäurelösung allein führt unter den gleichen Bedingungen mit Leukoanthocyanidinen zu Farbreaktionen und erlaubt daher Differenzierungen. Quantitative Bestimmungen sind möglich durch Photometrieren der mit Silberamin- und Benzidinreagens erhaltenen Flecken im Densitometer. — *Reagenzien.* I. 14 g Silbernitrat löst man in 100 ml Wasser und fügt soviel 4 n Ammoniumhydroxidlösung zu, bis sich der zuerst gebildete Niederschlag eben wieder gelöst hat. II. Eine Lösung von 5 g Benzidinbase oder 4 g Benzidinchlorid in 14 ml konz. Salzsäure + 480 ml Wasser wird mit $10^1/_2$%iger Natriumacetatlösung im Verhältnis 3:2 vermischt; das Reagens wird sofort nach dem Mischen verwendet. III. 2 g Vanillin + 1 g p-Toluolsulfonsäure löst man in 100 ml Äthanol; nach Besprühen wird das Chromatogramm 5—10 min auf 90—100° C erhitzt werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) 4, 46—74 (1960). Leather Ind. Res. Inst., Rhodes Univ., Grahamstown (Südafrika). L. Acker

Über die Bestimmung künstlicher Autoxydation in Fetten nach der Trennung durch Verteilungschromatographie berichten K. G. Berger, N. D. Stevenson und D. M. Harris[1]. Beschrieben wird die chromatographische Abtrennung der Peroxy-

ester und des *Butyl-hydroxyanisols* (BHA) und deren anschließende colorimetrische Bestimmung. Die Abtrennung von *Butylhydroxytoluol* (BHT) gelang noch nicht, doch wird eine Bestimmungsmethode für BHT in Lösungen neben anderen Antioxydantien mitgeteilt. Als festes Füllmaterial für die Säule dient ein synthetisches Gummi Silastic 181-Pulver (50—150 mesh) der Fa. Midland Silicones Ltd., welches so oft mit 5 n Salzsäure erhitzt wird, bis die abdekantierte Säure eisenfrei ist. Danach wird mit heißem dest. Wasser chloridfrei gewaschen und solange mit heißem Aceton extrahiert, bis dabei nur noch sehr wenig Material entfernt wird. — *Chromatographische Trennung.* Zu 5 g Silastic werden 5 ml Petroläther (Sdp. 40—60°C) gefügt und bis zur Absorption verrührt. Dann wird mit 60%igem Aceton (300 ml redest. Aceton + 200 ml Wasser) zu einem Brei verrührt und in ein Chromatographierrohr gegeben, das 35 cm lang ist und dessen oberer Teil (20—25 cm) einen Durchmesser von 2,5 cm, der untere Teil einen Durchmesser von 1 cm hat. Mit einem Wassermantel wird eine Temperatur von 21°C eingehalten. Dann werden 3—4 g des Fettes mit einer möglichst geringen Menge Petroläther gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 1 g Silastic je Gramm Fett und je Milliliter Lösungsmittel. Nach Verrühren gibt man den Brei auf die Säule, spült das Becherglas mit 2—3 ml Petroläther nach, absorbiert mit 3 g Silastic und bringt das Ganze mit 60%igem Aceton auf die Säule. Die Säule wird mit 60%igem Aceton (150 ml/Std) gewaschen. 200 ml + 100 ml des Eluats werden gesammelt. In getrennten Proben werden BHA und Gallatester bestimmt. Wenn die Fettprobe nicht mehr als 300 μg dieser Antioxydantien enthält, werden sie normalerweise in den ersten 200 ml Eluat enthalten sein, und man kann sich die Analyse der letzten 100 ml ersparen. — *Bestimmung von BHA.* 10 ml aliquote Teile von jeder Fraktion werden in 25 ml-Meßkölbchen mit 6 ml 95%igem Äthanol p. a. versetzt und auf 0°C gekühlt. Dann werden 2 ml einer auf 0°C gebrachten Lösung von 0,02% 2,6-Dichlor-p-benzochinon-4-chlorimid in 95%igem Äthanol zugesetzt. Dazu fügt man 3 ml einer Pufferlösung von 0°C (2 Vol. 0,05 m Na_2CO_3-Lösung + 1 Vol. 0,05 m Natriumtetraboratlösung; p_H 9,8) läßt 1 Std bei 0°C stehen und bringt innerhalb von etwa 30 min auf Raumtemperatur. Dann füllt man zur Marke auf. Die Extinktion mißt man gegen 60%iges Aceton in 4 cm-Küvetten bei 610 nm mit einem Spektrophotometer. Aus einer zuvor entsprechend aufgestellten Eichkurve (bis 40 μg) ermittelt man den BHA-Gehalt. — *Bestimmung der Gallate.* 60—80 ml des Eluats werden in einen 250 ml-Scheidetrichter gegeben und 1,2 ml frisch hergestellte Eisentartratlösung zugefügt (0,1 g $FeSO_4$ und 0,5 g Rochelle-Salz werden in 100 ml dest. Wasser gelöst; vor Gebrauch gibt man zu 10 ml dieser Lösung 2 ml 2%ige wäßrige SO_2-Lösung und läßt 10 min stehen). Man setzt soviel 1%ige Natriumacetatlösung zu, wie Eluat verwendet worden ist. Nach 10 min wird zuerst mit 20 ml, dann mit 15 ml Amylalkohol-Petroläther (40—60°C) (1:1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Amylalkohol auf 50 ml verdünnt, und zur Bestimmung der höheren Gallate wird die Extinktion in 4 cm-Küvetten bei 532 nm gemessen. (Eichkurve!) Die Bestimmung von Propylgallat erfolgt nach Auffüllen der wäßrigen Phase mit Aceton auf 200 ml bei 532 nm (Eichkurve bis 200 μg). — Zur *Unterscheidung von Octyl- und Laurylgallat* werden 20 ml des Eluats mit Eisentartrat behandelt, doch wird *Phthalatpuffer* (4 Vol. 0,1 m Kaliumhydrogenphthalatlösung + 1 Vol. 0,1 m Natronlauge; p_H 4,6) an Stelle des Acetatpuffers verwendet und mit 5 ml Amylalkohol-Petroläther (1:1) extrahiert. Bei Anwesenheit von Laurylgallat ist die obere Schicht blau gefärbt, Octylgallat gibt keine Färbung. — *Bestimmung von BHT.* 10 ml der Lösung mit 10—100 μg BHT in 80%igem Äthanol werden in einem 15 ml-Meßkolben auf 0—5°C abgekühlt. Nach Zugabe von 4 ml KOH-Lösung unter Rühren wird mit 80%igem Äthanol zur Marke aufgefüllt. Genau 5 min nach Beginn des Alkalizusatzes wird die Extinktion bei 306 nm in 4 cm-Küvetten gegen dest.

Wasser gemessen. Die Lösung gibt man zurück in den Kolben und beläßt 2 Std im Thermostaten bei 31° C. Danach wird nochmals bei 306 nm gemessen. 10 ml reines Lösungsmittel werden gleichermaßen behandelt, wobei nur ein geringes Ansteigen der Extinktion nach Erwärmung auf 31° C (weniger als 0,010) eintreten soll. Die so erhaltenen Blindwerte werden von den oben erhaltenen Werten abgezogen. Die Alkalität der Endlösung soll durch Titration geprüft werden und 3,0—3.2 n betragen. Das Sinken der Netto-Extinktion nach Erwärmen auf 31° C ist ein Maß für die Konzentration an BHT. Eine Differenz von 0,33 entspricht 100 µg dieses Antioxydans in 10 ml der zur Bestimmung gelangten Lösung. — *KOH-Lösung.* 47 ml dest. Wasser in einem 200 ml-Kolben werden durch 10 min Durchleiten von sauerstoffreiem N_2 von O_2 befreit. Dann werden 53 g KOH p. a. zugefügt und das Einleiten erst nach völliger Auflösung des KOH beendet. Aufbewahrung in Polythenflasche.

[1] Analyst **85**, 341—346 (1960). The Labs., J. Lyons & Co. Ltd., Kensington, London (England). R. Fresenius

Die quantitative Zusammensetzung der Fettsäuren des Samenöles von Trichosanthes anguina wird von D. K. Chowdhury, K. S. Chandra und B. K. Mukherji[1] papierchromatographisch aufgeklärt. Die nach Verseifung isolierten Gesamtfettsäuren werden 2%ig in Toluol gelöst und nach der Hydrierdifferenzmethode[2] untersucht. Da Eläostearinsäure und Linolensäure ein kritisches Paar bilden und bei der Hydrierung beide in Stearinsäure übergehen, werden zur Bestimmung dieser Säuren die Gesamtfettsäuren mit *Maleinsäureanhydrid* in toluolischer Lösung umgesetzt. Dabei reagiert nur die Eläostearinsäure. Bei der anschließenden papierchromatographischen Analyse wird das Maleinsäureanhydrid-Addukt der Eläostearinsäure von den nichtkonjugierten Säuren getrennt. — Als Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren des Samenöles von Trichosanthes anguina wurden von den Verff. 28,8% *Eläostearin-*, 22,7% *Linol-*, 33,5% *Öl-*, 12,8% *Stearin-* und 2,2% *Palmitinsäure* gefunden.

[1] Nahrung **4**, 230—235 (1960). Dept. Chemistry, Surendranath College und Dept. Appl. Chem., Univ., Calcutta-9 (Indien). — [2] Chowdhury, D. K., K. S. Chandra u. S. C. Mukherji: Nahrung **3**, 252 (1959); vgl. diese Z. **175**, 121 (1960). H. Garschagen

Über die Aufklärung der Konjuensäure des Samenöls von Trichosanthes anguina berichtet D. K. Chowdhury[1]. Zur Identifizierung wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther eine konjugierte Triensäure von den übrigen Fettsäuren des Trichosanthes anguina-Öles abgetrennt. Ihre durch Permanganatoxydation erhaltenen Spaltprodukte wurden papierchromatographisch als Valerian- und Acelainsäure erkannt. Aus der weiteren Tatsache, daß das Maleinsäureanhydrid-Addukt der Triensäure bei der Oxydation nur Acelainsäure liefert, ist zu schließen, daß es sich um α-Eläostearinsäure handeln muß.

[1] Nahrung **4**, 17—24 (1960). Dep. Chem., Surendranath College, Calcutta (Indien). H. Garschagen

Die Untersuchung von Methyl-Methacrylat-Copolymeren durch Gaschromatographie beschreiben J. Strassburger, G. M. Brauer, M. Tyron und A. F. Forziati[1]. Die zu untersuchenden Substanzen werden pyrolytisch zersetzt und die Zersetzungsprodukte gaschromatographisch getrennt, identifiziert und quantitativ bestimmt. Die Zersetzung kann nach zwei Methoden durchgeführt werden. *Methode A.* 2—3 g Substanz werden in einem Glasrohr mit Metallzylinder als Luftbad bei 350° C zersetzt und das Pyrolysat in mit einer Eiswasser gekühlten Falle kondensiert. Gasförmige Zersetzungsprodukte können dabei nicht miterfaßt werden. Etwa

20 μl des Pyrolysates werden zur Trennung auf die Säule gegeben. Zur qualitativen Untersuchung werden eine Reihe von Copolymeren mit Methylmethacrylatgehalten von 50, 90 und 99% zersetzt. Die Komponenten des Pyrolysates lassen sich auf Grund charakteristischer Peaks, deren Retentionszeiten mit ± 5 sec reproduzierbar sind, nachweisen. Chemisch ähnliche Monomere in den Polymerisaten, z. B. Methyl- und Äthylacrylat oder Acrylsäure und Methacrylsäure, ergeben zwar Peaks mit nahezu gleichen Retentionszeiten, doch ist eine Unterscheidung auf Grund der verschiedenen Verhältnisse der Peakhöhen zueinander, oder auch der Flächen unter den Peaks, möglich. Änderungen des Monomerengehaltes im Polymerisat zeigen sich in veränderten Peakhöhen im Chromatogramm. Poly-(methylmethacrylat) bildet bei der Pyrolyse als einziges Zersetzungsprodukt sein Monomeres, dies ist auch der Fall, wenn noch andere Copolymere zugegen sind. Es ergibt nur einen einzigen Peak im Chromatogramm, der sehr ausgeprägt ist. Die Anwesenheit anderer Bestandteile im Polymerisat ist daher am Auftreten weiterer Peaks eindeutig nachzuweisen. So treten z. B. im Chromatogramm des Pyrolyseproduktes von Poly-(methylendimethacrylat) 1 Hauptpeak und 11 Nebenpeaks auf, die massenspektrometrisch identifiziert werden konnten. Homogene Copolymere ergeben gegenüber mechanischen Mischungen von Polymeren gleicher prozentualer Zusammensetzung völlig andere Chromatogramme. Zwar werden bei der Pyrolyse ähnliche Zersetzungsprodukte gebildet, jedoch ist deren Anteil am Pyrolysat verschieden, woraus unterschiedliche Peakhöhen resultieren. — Zur quantitativen Bestimmung wird aus einer Reihe von Eichmischungen bekannter polymerer Zusammensetzung eine Eichkurve konstruiert, wobei über der prozentualen Zusammensetzung der Ausgangssubstanzen als Abscisse das Verhältnis der Höhen zweier oder mehrerer repräsentativer Peaks als Ordinate aufgetragen wird. Bei einer Mischung von Poly-(methylacrylat) und Poly-(methacrylat) kann man z. B. die Höhen folgender Peaks zueinander ins Verhältnis setzen: (Methanol + Methylacrylat)/(Methylmethacrylat) oder (Methanol/Methylmethacrylat) oder (Methylacrylat/Methylmethacrylat). An Hand einer derartigen Eichkurve kann die Zusammensetzung einer unbekannten Mischung von Polymeren mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}5$% bestimmt werden. Die entsprechenden quantitativen Untersuchungen an 2 Systemen echter Copolymerer (Methylmethacrylat-Methylacrylat und Methylmethacrylat-Äthylendimethylacrylat) besitzen eine Genauigkeit von 2—3% im Bereich von 50—80% Poly-(methacrylat); bei Gehalten von mehr als 80% steigt die Genauigkeit der Bestimmung auf ± 1%. Nach Ansicht der Verff. ist die mangelnde Genauigkeit der quantitativen Bestimmung auf zeitbedingte Wechselwirkungen zwischen den Zersetzungsprodukten und mit der Luft bei der Kondensation der Pyrolyseprodukte zurückzuführen, sie schlagen daher für die Durchführung quantitativer Bestimmungen die Zersetzungsmethode B vor. Dazu wird der Probeneinlaßteil des Chromatographen mit einer Schliffhülse (14/35) versehen, die mit einem Schliffkern aus Teflon verschlossen wird. Durch den Teflonkern werden 2 Kupferdrähte geführt an die eine Nichrome (No. 30) Heizspirale mit Silberlot angelötet wird. Der Widerstand der Heizspirale beträgt 7 Ohm, sie wird über einen Regeltrafo auf 450°C einreguliert. Die eingesetzte Substanzmenge beträgt 10—15 mg, die Zersetzungszeit 2 min. Für Copolymere des Systems Methylmethacrylat-Äthylmethacrylat und des Systems Methylmethacrylat-Methylacrylat lassen sich nach dieser Methode ebenfalls Eichkurven aus dem Verhältnis zweier oder mehrerer Peakhöhen bilden, aus denen die Zusammensetzung unbekannter Copolymerisate der gleichen Systeme mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}48$% bestimmt werden kann. Beim Copolymerisat Methylmethacrylat-Äthylendimethacrylat wird bei der Zersetzung im Trägergasstrom nur ein einziger Peak im Chromatogramm erhalten; eine Eichkurve kann dadurch gebildet werden, daß man das Verhältnis Probengewicht/Fläche des MMA-Peaks über

der prozentualen Zusammensetzung aufträgt. Die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung liegt bei $\pm 2{,}0\%$ wenn der Gehalt an Äthylendimethacrylat größer ist als 30%, liegt er darunter, so sinkt auch die Genauigkeit der Bestimmung. — Es wird ein Chromatograph der Consolidated Electrodynamics Corp. Type X-26-201 benutzt. Die Kolonne ist 180 cm lang, besitzt einen inneren Durchmesser von 4,8 mm und enthält als Trägersubstanz Firebrick (30—70 mesh). Als flüssige Phase werden 25 Gew.% Dinonylphthalat aufgetragen. Die Kolonnentemperatur beträgt 140°C, als Trägergas dient Helium, dessen Strömungsgeschwindigkeit auf 50 ml/min eingestellt wird. Bei Methode A beträgt der Eingangsdruck 1,4 at, bei Methode B 0,5 at.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 454—457 (1960). Dental Res. Section, National Bureau of Standards, Washington D. C. (USA). O. Abel

Zum Nachweis von Epoxyharzen auf der Basis aromatischer Amine empfiehlt H. Fehn[1] folgenden *Farbtest*. 100 ± 5 mg Harz werden in einem Reagensglas mit 1,5 ml konz. Salzsäure versetzt. Falls feste bzw. ausgehärtete Harze untersucht werden, ist die Probe möglichst fein zu zerkleinern und in der zugegebenen Salzsäure aufzuschlämmen. Bei gefüllten Harzen ist die Einwaage entsprechend zu erhöhen. Hierauf wird die Probe für die Dauer von 1—1½ Std in ein Wasserbad von 90°C gestellt und während dieser Zeit des öfteren stark geschüttelt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden nacheinander 2 ml Wasser, 7 ml Dioxan und 1 ml Natronlauge zugegeben und dann wird die Mischung wieder gut geschüttelt. Anschließend wird die Probe nochmals in das Wasserbad von 90°C gestellt. Bei Anwesenheit von Epoxyharzen auf der Basis von aromatischen Aminen verfärbt sich die Probe nach kurzer Zeit, wobei ein von Grünblau bis Dunkelblau reichender Farbton zu beobachten ist. Nach etwa 15 min ist maximale Farbintensität erreicht. Ein längeres Verweilen der Probe im Wasserbad bewirkt wieder ein allmähliches Verblassen der Farbe. — Der Farbtest, der sowohl an flüssigen und festen als auch an gehärteten und gealterten Harzen erprobt wurde, ermöglicht die Identifizierung von Epoxyharzen auf der Basis aromatischer Amine. Es wurde festgestellt, daß im allgemeinen der entstehende Farbton bei gehärteten Harzen intensiver ist als bei nicht gehärteten. Auch bei Mischungen von Epoxyharzen auf der Basis aromatischer Amine mit solchen der Basis 4,4′-Dioxydiphenylpropan kann der Farbtest zum Nachweis der Aminkomponente angewendet werden. Die hierbei feststellbaren Unterschiede in der Farbintensität lassen Schlüsse auf die Höhe des Anteils an Aminharzen zu.

[1] Kunststoffe **51**, 86 (1961). H. Garschagen

Eine Zuckerbestimmung mit Somogyi-Reagens beschreiben H. G. Wiseman, J. C. Mallack und W. C. Jacobson[1] für *Silage- und Futtermitteluntersuchung*, wobei sie die übliche Entalkoholisierung und Klärung des Zuckerextraktes verändern und Somogyis Reagens in der Alkalinität modifizieren. Dadurch erreichen sie, daß Glucose und Fructose mit gleichem Reduktionswert reagieren. — *Arbeitsweise*. Man zerkleinert 20 g zerschnittene Silage- oder Futtermittelprobe im Kreiselmischschneider (Starmix) 10 min mit etwa 400 ml 80%igem Äthanol, gießt den Brei auf ein Glasfilter, auf dem sich eine Schicht von 60 g Darco G-60 gemischt mit Celite 535 (1 + 3) zwischen 2 Schichten von 1 cm *Celite* 535 befindet, wäscht mit 300 ml 80%igem Äthanol und füllt auf 750 ml auf. Einen aliquoten Teil von 30 ml rührt man 15 min zur Entionisierung mit einer Ionenaustauscherharzmischung (s. u.) und dekantiert die entionisierte Lösung durch einen mit einem Glaswollestopfen versehenen Pulvertrichter in einen 150 ml-Becher, wäscht die Harzmischung mit 80%igen Äthanol und gibt diesen ebenfalls durch das Glaswollfilter, rührt nun das Harzgemisch 10 min mit etwa 25 ml heißem Wasser und filtriert ebenfalls durch

das Glaswollfilter. Die gesammelten Filtrate engt man dann auf dem Wasserbade zu 1—2 ml ein. Nach Abkühlung fügt man 25 ml 1 n Salzsäure zu und läßt über Nacht invertieren. Dann neutralisiert man mit 20%iger Natronlauge und stellt mit 2%iger Natronlauge genau p_H 7 ein. Die Lösung bringt man nun auf ein Volumen von 50 ml, von welchem man 5—10 ml zur Analyse verwendet. Man pipettiert die Analysenlösung in 25 mm-Reagensgläser, fügt ein gleiches Volumen modifiziertes Somogyis Reagens (s. u.) zu, erhitzt 15 min in einem kochenden Wasserbad und kühlt anschließend in einem kalten ab, dann fügt man 2,5%ige Kaliumjodidlösung (je 1 ml zu 5 ml Analysenlösung) langsam in einer Schicht über die Analysenlösung zu. Unmittelbar vor der Titration mit Thiosulfat fügt man schnell 5 ml einer 1,8 n Schwefelsäure für 10 ml Analysenlösung und 3 ml einer 1,5 n Schwefelsäure für 5 ml Analysenlösung zu, rührt kräftig 1 min mit einem Teflon-geschützten Rührer, rührt weiter langsam während der Titration mit 0,005 n Natriumthiosulfatlösung zu Blaßgelb, fügt 4 Tr. einer 1%igen Stärkelösung zu und setzt die Titration bis zum Verschwinden der Blaufärbung fort. Man eicht die Methode jeweils mit frisch hergestellter Standardglucoselösung und läßt für die Analyse einen Blindwert mitlaufen. — *Herstellung der Ionenaustauschharzmischung.* Man läßt 0,5 g Dowex 50 und 1,75 g Duolite A-4 über Nacht in 75—100 ml Wasser einweichen, oder man nimmt 0,4 g Dowex 50-W-X 8 und 1,4 g Dowex 3 in gleicher Weise. — Das *modifizierte Somogyi-Reagens* (vgl. M. Somogyi[2]) enthält im Liter 0,3567 g Kaliumjodat, 56 g/sec Natriumphosphat und 82,5 mÄq. Natriumhydroxid.

[1] J. agric. Food Chem. **8**, 78—80 (1960). ARS, Agric. Res. Center, Beltsville, Md. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **70**, 599 (1926); **160**, 61 (1945). W. Grütz

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Über die Simultanbestimmung von 2,2-Dichlor-4-nitranilin (A) als aktives Prinzip der Fungicide Ditranil und Allisan und deren Verunreinigungen 2-Chlor-4-Nitranilin (B)* und *Chloranil (C)* mittels Infrarot-Spektroskopie berichtet P. G. Marshall[1]. Die Absorptionsspektren der in Chloroform gelösten Substanzen werden im Bereich von 1175—1095 cm^{-1} aufgezeichnet und die Höhen der Absorptionsbande von der Basislinie an gemessen. Die 3 Komponenten haben folgende charakteristische Absorptionsbanden in Chloroform: 1145 cm^{-1} (*A*), 1128 (*B*) und 1113 cm^{-1} (*C*). Verf. verwendet ein Perkin Elmer-Doppelstrahl-Spektrometer Modell 21 (1 mm-Zellen; NaCl-Prisma; Registriergeschwindigkeit 20 cm^{-1}/min; 0,16 mm Spaltweite). Zur Aufstellung von Eichkurven (Bandenhöhe gegen Konzentration) für jede der 3 Komponenten werden Testgemische hergestellt mit Mengenverhältnissen, wie sie in den genannten Präparaten zu erwarten sind. (0,356—0,396% *A*, 0—0,04% *B* und 0—0,008% *C*.) — *Arbeitsweise.* 40,0 mg der Probe werden in einem 10 ml-Meßkolben in Chloroform gelöst und zur Marke aufgefüllt. — *Allisan.* Von der Probe wird 1 g in einen trockenen 100 ml-Meßzylinder mit Stopfen eingewogen und mit etwa 60 ml Äther 30 min geschüttelt. Dann wird in einen Kolben filtriert, Zylinder und Filterpapier werden mit Äther nachgewaschen und der Äther abgedampft. Der trockene Rückstand wird in 20 ml Chloroform gelöst. Berechnung: % *A* = (Absorption der Probe: Absorption der Standardlösung) × 4. Die Standardlösung enthält 40 µg *A* in 20 ml Chloroform. — *50%iges Sprühpulver.* 0,4 g der Probe werden in einen trockenen 200 ml-Meßzylinder mit Stopfen eingewogen und mit 100 ml Chloroform (Pipette) 30 min geschüttelt. Nach Absitzen des Niederschlags erfolgt die Messung; als Standardlösung wird die gleiche wie bei Allisan verwendet. % *A* = (Absorption der Probelösung/Absorption der Testlösung) × 50. — Die Abweichung bei der Bestimmung von *A* liegt unter ±1%, bei *B* und *C* unter ±10%.

[1] Analyst **85**, 681—683 (1960). Phys. Assay Div., Standards Dep., Boots Pure Drug Co. Ltd. Beeston, Nottingham (England). R. Fresenius

Für die Bestimmung von Nitrofurazon in Futtermischungen geben A. H. J. Cross, R. A. Hendey und S. G. E. Stevens[1] folgende Extraktionsmethode mit anschließender spektralphotometrischer Bestimmung an: 10 g Futtermittel oder eine Menge mit etwa 1 mg Nitrofurazon werden 30 min mit Petroläther (Sdp. 40—60° C) in einem Soxhlet-Apparat extrahiert. Hülse und Inhalt werden getrocknet und 30 min mit CCl_4 extrahiert. Die Hülse mit Inhalt wird im warmen Luftstrom getrocknet und in einem sauberen Soxhlet-Apparat 1 Std mit Aceton extrahiert (Dampfbad als Heizquelle); dabei soll die Apparatur vor Lichtzutritt geschützt werden. Unter Ausschluß von Licht wird das meiste Aceton entfernt. Die restlichen 5 ml Acetonextrakt werden auf Raumtemperatur gekühlt und mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung bis zur schwachen Rosafärbung (etwa 3 Tr.) versetzt. Das Aceton wird dann sorgfältig durch Erwärmen in einem Warmluftstrom entfernt. Der gelbliche Rückstand wird in N,N-Dimethylformamid gelöst, quantitativ in einen 50 ml-Meßkolben überführt und bei 20° C mit N,N-Dimethylformamid zur Marke aufgefüllt. Je ein aliquoter Teil mit 0,05—0,35 mg Nitrofurazon wird in zwei 50 ml-Meßkolben gegeben und mit je 5 ml einer 5%igen (w/v) Lösung von Phenol in N,N-Dimethylformamid versetzt. Zum Inhalt des einen Meßkolbens werden 2,5 ml 1 n Natronlauge zugegeben. Dann füllt man mit N,N-Dimethylformamid zur Marke auf (Probelösung). Zum Inhalt des anderen Meßkolbens fügt man 2,5 ml einer frisch hergestellten 1%igen Lösung von Natriumdithionit in 1 n Natronlauge und verdünnt mit N,N-Dimethylformamid bis zur Marke (Blindlösung). Die beiden Lösungen werden 5 min stehengelassen und dann 2 min in einer Zentrifuge bei 6000—10000 U/min und 6 cm Radius zentrifugiert. Man mißt dann die Extinktion der Probelösung gegen die Blindlösung in 1 cm-Küvetten bei 530 nm. Verff. benutzen ein Uvispek-Spektrophotometer. Es werden 98—102% Nitrofurazon wiedergefunden.

[1] Analyst **85**, 355—359 (1960). Smith Kline and French Labs. Ltd., Welwyn Garden City, Herts (England). R. Fresenius

Dyrene (*Kemate*, B-622; 2,4-Dichlor-6-o-Chloraninlin-s-triazin) bestimmen P. F. Kane und K. Gail Gillespie[1], indem sie vor und nach wäßriger und natronalkalischer Hydrolyse den Chloridgehalt messen und dadurch den Chlorionen- und Cyanurchloridgehalt erfassen und durch diese verursachte Ungenauigkeiten ausschalten. Der Standardfehler ist für Dyrenegehalt $\pm$ 0,13%, für Cyanurchlorid $\pm$ 0,05% und für Chlorionen $\pm$0,04%; die Methode wird durch andere Schädlingsbekämpfungsmittel, wie DDT oder BHC, die ebenfalls bei Hydrolyse Chlorid abspalten, gestört. — *Arbeitsweise.* Man pipettiert zu einer 0,5 g Probe in einem 300 ml-Erlenmeyer 50 ml einer 1 n Natronlauge, rührt um, läßt 30 min unter Rückflußkühler hydrolysieren, wäscht den Kühler nach Abkühlung mit Wasser, fügt 1:2 verd. Salpetersäure bis zum Verschwinden von Phenolphthaleinfärbung (1 Tr. einer 1%igen Lösung zufügen) und dann noch 10 ml im Überschuß zu, kocht weitere 30 min unter dem Rückflußkühler, wäscht den Kühler und überführt in einen 400 ml-Becher. Dann titriert man den Chloridgehalt potentiometrisch mittels Silberkathode und Glasanode. (1 ml 0,1 n Silbernitrat entspricht 3,546 mg Chlor.) Hiermit hat man den gesamten hydrolysierbaren Chloridgehalt bestimmt (A). In einer weiteren Probe von 5 g bestimmt man nun nach 10 min Kochen unter Rückflußkühler mit 100 ml Wasser den wasserhydrolysierbaren Chloridgehalt (B). Als letztes bestimmt man in einer weiteren 5 g-Probe in 100 ml Eiswasser nach 10 min Rühren den Chloridgehalt (C). Der Dyrenegehalt errechnet sich aus (A—B) · 3,886%, der Cyanurchloridgehalt aus (B—C) · 1,733%, und der Chlorionengehalt aus C · 1,648%.

[1] J. agric. Food Chem. **8**, 29—32 (1960). Chemagro Corp., Kansas City, Mo. (USA). W. Grütz

4. Analyse von biologischem Material

Zur Abtrennung des mit Tritium markierten Wassers aus Proben biologischen Materials, die noch andere Radionuklide enthalten können, beschreiben R. E. VAUGHAN und E. A. BOLING[1] eine Sublimationsmethode. Man bringt die Probe in einen Kjeldahlkolben mit Kernschliff von 25 cm Länge, 2,5 cm Rohr- und 5 cm Kugeldurchmesser. Auf den Schliff läßt sich eine Schliffhülse setzen, die einen seitlichen Ansatz zur Evakuierung trägt. An der Schliffhülse ist ein 10 cm langes, geschlossenes Rohr angeschmolzen, welches in seiner Mitte um etwa 160° gebogen ist. Das Ende dieses Rohres taucht in flüssigen Stickstoff als Kühlmittel. Nach Einbringung der Probe in den Kjeldahlkolben, wo sie unter Schwenken in dünner Schicht eingefroren wird (flüssiger Stickstoff), läßt sich das Wasser im Vakuum innerhalb von 30 min in das gebogene Rohr absublimieren und zur Aktivitätsbestimmung bringen.

[1] J. Lab. clin. Med. **57**, 159—164 (1961). U. S. Naval Radiol. Def. Lab., San Francisco, Calif. (USA). KLAUS BRODERSEN

Kalium im Serum. E. BLADH und P.-O. GEDDA[1] teilen eine Bestimmungsmethode mit, die auf der Fällung von Kalium im enteiweißten Serumzentrifugatüberstand mit *Natriumtetraphenyloborat* und der turbidimetrischen Titration des Fällungsmittelüberschusses mit Cetyltrimethylammoniumbromid beruht. Einzelheiten wurden von K. J. KARRMAN, E. BLADH und P.-O. GEDDA[2] schon mitgeteilt. Die Methode ist nicht so schnell und einfach wie die flammenphotometrische. Ihre Werte stimmen mit dieser ziemlich überein, liegen aber meist etwas höher.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **12**, 274—276 (1960). Dep. Rheumatic Diseases, Univ. Hosp. Lund (Schweden). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 775, 779; vgl. diese Z. **174**, 435 (1960); **175**, 45 (1960). E. MÜLLER, Würzburg

M. PEĆAR[1] hat die *Kaliumbestimmung durch Titration mit ÄDTA* von H. FLASCHKA und A. HOLASEK[2] bezüglich des *empirischen Faktors* überprüft. Nach Angaben des Verf. liefert die Methode bei 1—2 ml Probevolumen für 32,6—651 μg K/ml zufriedenstellende Resultate. Bei 5 ml Probevolumen und 13—32,6 μg K/ml muß jedoch die doppelte Menge an Fällungsmittel verwendet werden. 1 ml 0,00100 m ÄDTA-Lösung entspricht nach Angaben des Verf. 65,1 μg Kalium; bei verdoppelter Fällungsmittelmenge 66,4 μg. Der von FLASCHKA und HOLASEK angegebene Faktor 63 gilt nur für die *Kaliumbestimmung im Blutserum*. Ammonium stört, wenn die Lösung konzentrierter als 0,00025 μ daran ist. Mit Hypobromit läßt sich das Ammonium unschädlich machen, jedoch wird hierbei aus dem Natriumhydroxid p. a. bis zu 0,09% K eingeschleppt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 567—576. Univ. Graz (Österreich). — [2] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **303**, 9 (1956); **308**, 183 (1957); vgl. diese Z. **153**, 450 (1956); **162**, 224 (1958). KLAUS BRODERSEN

Eine flammenphotometrische Magnesiumbestimmung in Vollblut und Blutserum hat W. SCHMIDT[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* 5 ml Blutserum bzw. Vollblut werden unter einem Infrarotstrahler in einer Platinschale eingedampft und zersetzt und schließlich in einem Simon-Müller-Ofen bei 750°C verascht. Der Glührückstand wird in 10 ml Wasser und 1 ml 18%iger Salzsäure aufgelöst und auf 5 ml eingeengt. Danach werden 0,4 ml n-Butanol zur Intensitätssteigerung und, bei der Analyse von Vollblut, 0,5 ml verdünnte Phosphorsäure (10 ml 84%ige H_3PO_4/100 ml) zur Vermeidung von Phosphatstörungen zugesetzt. Nach dem Auf-

füllen auf 10 ml kann die Lösung direkt flammenphotometrisch untersucht werden. Der Verf. benutzt für seine Untersuchungen ein Beckman-DU-Spektralphotometer und mißt die Intensität der Magnesiumlinie 285,2 nm bei einer Spaltbreite von 0,1 mm. Zur Anregung wird eine Knallgasflamme verwendet. Die Eichkurven werden mit analog behandelten Lösungen, die Natrium, Magnesium und Kalium in vergleichbaren Mengen wie das Vollblut bzw. Blutserum enthalten, aufgestellt.

[1] Ärztl. Lab. **6**, 206—213 (1960). Beckman Instruments GmbH, München.

F. Rosendahl

Zur Bestimmung von intracellularem Magnesium modifizieren D. A. Sones, W. F. McGuckin und K. G. Wakim[1] die Methode von H. V. Malmstadt und T. P. Hadjioannou[2]. — *Arbeitsweise*. Aus der Vene entnimmt man etwa 10 ml Blut und überführt davon 5 ml in ein Hämatocrit-Röhrchen. Nach Zentrifugieren bei 2000 U/min während 25 min werden 2 ml des Plasmas zu 20 ml 4%iger Trichloressigsäure in einen 25 ml-Meßkolben pipettiert und dieser mit dest. Wasser aufgefüllt. Man schüttelt, gießt den Inhalt in ein 40 ml-Zentrifugenglas und zentrifugiert 3—4 min. Die überstehende Flüssigkeit wird zur Bestimmung von im Plasma enthaltenem Calcium und Magnesium verwendet. — Die zweiten 5 ml des entnommenen Blutes läßt man in einer kleinen Polyäthylenflasche in einem Tiefgefrierfach während 3 Std hämolysieren und arbeitet wie beschrieben weiter. — Zur *Titration von Calcium* werden 10 ml des Plasmas in ein 30 ml-Becherglas pipettiert und mit 3 ml 2 m Natronlauge auf p_H 13 gebracht. Nach Zugabe eines Tropfens Calcon-Indicatorlösung (0,1 g in 20 ml Methanol) titriert man mit ÄDTA-Lösung unter Verwendung einer 2 ml-Bürette. — Zur *Titration von Calcium und Magnesium* werden sowohl vom Plasma als auch vom enteiweißten Vollblut 10 ml in je ein 30 ml-Becherglas pipettiert. Das Vollblut versetzt man mit 2 Tr. 10%iger Natrium- oder Kaliumcyanidlösung und beide Proben mit 2 ml dest. Wasser. Nach Zugabe von 1 ml Ammoniumpufferlösung (p_H 10) und 2 Tropfen Eriochromschwarz T-Indicatorlösung (0,1 g in 20 ml Methanol) wird sofort titriert. — Die ÄDTA-Lösung ist gegen eine Calciumstandardlösung (10 mg/100 ml) und gegen eine Calcium-Magnesiumstandardlösung (10 mg Ca 100 ml und 2 mg Mg 100 ml) einzustellen. Im ersten Falle titriert man ein Gemisch aus 8 ml 4%iger Trichloressigsäure, 2,5 ml 2 m Natronlauge, 1,5 ml dest. Wasser, 1 ml Standardlösung und 1 Tr. Calcon-Indicatorlösung. Im zweiten Falle verwendet man statt eines Tropfens Calcon-Indicator 2 Tr. Eriochromschwarz T-Indicatorlösung. — Zur Berechnung können folgende Formeln herangezogen werden: Magnesiumgehalt im Plasma in mg/100 ml $= A(D-C)$; Magnesiumgehalt im Vollblut in mg/100 ml $= A[B - 0{,}01(100-Hct \cdot C)]$; Intracellulares Magnesium in mg/100 ml = Vollblut-Magnesium $- 0{,}01\,E\,(100-Hct)\,0{,}01 \cdot Hct$. Dabei bedeuten: Hct = Hämatocrit-Ablesung; A = Magnesiumfaktor abgeleitet von: 0,02 × 125 (ml ÄDTA ml $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ Std) − (ml ÄDTA ml Ca^{2+} Std); B = ml ÄDTA-Verbrauch bei der Calcium-Magnesiumtitration im Vollblut; C = ml ÄDTA-Verbrauch bei der Calciumtitration im Plasma; D = ml ÄDTA-Verbrauch bei der Calcium-Magnesiumtitration im Plasma; E = Magnesiumionenkonzentration im Plasma in mg/100 ml. — Als maximale Differenz bei der Calciumbestimmung werden 0,18 mg/100 ml bei einer Standardabweichung von 0,08 angegeben. Für Magnesium liegt die Differenz bei 0,29 mg/100 ml, Standardabweichung 0,072. Die Ergebnisse der Calciumbestimmung im Plasma stimmen mit denen der Permanganatmethode weitgehend überein.

[1] Clin. Chemistry **6**, 564—571 (1960). Mayo Clinic a. Mayo Found., Rochester. Minn. (USA). — [2] Clin. Chemistry **5**, 50 (1959); vgl. diese Z. **173**, 338 (1960).

Annemarie Hollstein

Zur Bestimmung kleiner Cadmiumgehalte in Biopsieproben wird von T. Westermark und B. Sjöstrand[1] die *Neutronenaktivierungsanalyse* herangezogen. Da bei der direkten γ-Spektrometrie der bestrahlten Proben mit Störungen durch andere Nuklide zu rechnen ist, wird zuerst das Cd chemisch isoliert. — *Arbeitsweise.* Die in Quarzröhrchen bei 10^{12} n · cm^{-2} · sec^{-1} 2—3 Tage lang bestrahlten Proben (hier *menschliche Niere*) werden nach einigen Stunden Abklingzeit mit 10 mg Cd-Träger versetzt und anschließend mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen. Die Lösung wird auf eine Säurekonzentration von ungefähr 1 m verdünnt, Cd mit H_2S ausgefällt und nach einigen Stunden filtriert. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit einigen Milliliter 1 n Natronlauge und dest. Wasser gewaschen; durch diese Arbeitsweise wird zwar kein reines Cd-Präparat erhalten, die noch vorhandenen Fremdaktivitäten stören jedoch den ^{115}Cd/$^{115\,m}$In-Peak bei 340 keV nicht. Für eine unter Umständen notwendige weitere Reinigung des Präparates wird die Fällung als $CdNH_4PO_4$ empfohlen. Zur Messung wird mit einem Vielkanalspektrometer mit NaJ(Tl)-Kristall das γ-Spektrum im Bereich 100—600 keV aufgenommen und die Fläche des Peaks bei 340 keV ausgemessen; die Eichung erfolgt durch Standardproben mit bekanntem Cd-Gehalt. Die untere Bestimmungsgrenze wird mit 0,1 μg Cd angegeben.

[1] Int. J. appl. Radiat. **9**, 78—83 (1960). Div. Phys. Chem., Royal Inst. Technology, Stockholm (Schweden).
K. H. Neeb

Zur Bestimmung von Thalliumspuren in menschlichen Haaren ziehen W. Specht und D. Rohner[1] die *Neutronenaktivierungsanalyse* heran. Wegen der zahlreichen in den Probematerialien enthaltenen Spurenelemente ist eine chemische Abtrennung des Thalliums vor der Messung notwendig. Nach dem Aufschluß der 2 Std bei 10^{13} n · cm^{-2} · sec^{-1} bestrahlten Probe (etwa 30 mg Haar) mit konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure wird der Rückstand mit einem Tropfen Perhydrol versetzt und mit etwas Wasser aufgenommen. Die Lösung wird mit $CaCO_3$ neutralisiert, die dabei ausgefällten Störelemente werden abzentrifugiert und verworfen. Aus der Lösung wird nach Zusatz von 300 μg Tl-Träger und Ansäuern mit Essigsäure in Gegenwart von Thiosulfat TlJ abgeschieden und über ein kleines Rundfilter abgesaugt. Zur Messung der so erhaltenen geringen Tl-Aktivitäten (Größenordnung 10^{-11} C) wird ein G.M.-Zählrohr verwandt, an das ein automatischer Probenwechsler mit Zeitdrucker angeschlossen ist, was lange Meßzeiten von 33 Std ermöglicht.

[1] Arch. Toxikol. **18**, 359—367 (1960). München-Vaterstetten, Luitpoldring 43.
K. H. Neeb

Eine Anwendung der Conwayschen Methode zur Bestimmung von Kohlendioxid im Plasma beschreiben H. Smith und E. A. Pask[1]. Man imprägniert ein 18 × 5 cm-Whatman 3 MM-Papier mit 10%iger Milchsäure, trocknet es bei 50° C (nicht höher), rollt es zusammen und setzt es in die Apparatur (Abb. 1) ein. Man spült den Kolben mit Stickstoff durch und beschickt ihn mit 5 ml 0,1 n Bariumhydroxidlösung. Dann bringt man mit der Pipette, die vorher ebenfalls mit Stickstoff durchgespült wird, 1—2 ml Plasma auf das Papier (siehe Abbildung).

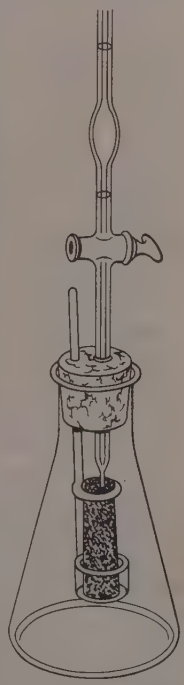


Abb. 1. Anordnung zur Bestimmung von Kohlendioxid im Plasma nach Smith und Pask

Man stellt solange in Eiswasser, bis die Pipette ausgetropft ist. Nach 1 Std titriert man das überschüssige Bariumhydroxid mit 0,05 n Salzsäure (Universalindicator) zurück. Jeder verbrauchte Milliliter Säure entspricht 556 μl CO_2. Die Genauigkeit beträgt 99,0% bei einer Fehlergrenze von 0,6%.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 446—447 (1960). Dep. of Anaesth., King's Coll., Newcastle/Tyne (England). URSULA BAUMANN

Zur Mineralisierung von Harn bei der Untersuchung auf Blei dampft S. N. TYCHTENEVA[1] mit Perchlorsäure ein. Das Verfahren besitzt gegenüber dem üblichen Abrauchen mit Salpetersäure-Schwefelsäure verschiedene Vorzüge: Die Mineralisierungsdauer verkürzt sich um das 6—8fache auf 1½—3 Std. Außerdem wird die Schaumbildung stark herabgesetzt, so daß der Vorgang nicht ständig beobachtet werden muß. Schließlich verringern sich die Bleiverluste. — *Gang der Mineralisierung.* In einen 1 l-Kjeldahl-Kolben bringt man 500 ml einer Durchschnittsprobe des Harns von 24 Std, gibt 25 ml konz. Schwefelsäure, 25 ml konz. Salpetersäure und 5 ml einer 57%igen (oder 10 ml einer 30%igen) Perchlorsäurelösung hinzu und durchmischt den Kolbeninhalt. Darauf stellt man den Kolben auf ein Asbestnetz, bedeckt ihn von allen Seiten mit Asbest und dampft auf 30—40 ml ein, bis weiße Schwefelsäurenebel auftreten. Sollte sich der Kolbeninhalt dann noch nicht entfärbt haben, so setzt man nach dem Abkühlen nochmals 3—5 ml konz. Schwefelsäure und 1—2 ml konz. Salpetersäure hinzu und setzt das Abdampfen — am besten mit freier Flamme — bis zur Entfärbung fort, wobei der Asbestschutz entfernt werden kann. Sollte auch dabei noch nicht vollständige Entfärbung eingetreten sein, was selten vorkommt, so wird 1—2mal nur Salpetersäure zugesetzt und abgeraucht. Nach der Entfärbung wird das Abrauchen so lange fortgesetzt, bis die Reaktion mit Diphenylamin auf Stickoxide negativ ausfällt (etwa 10 min): Man hält dazu einen Streifen Filtrierpapier, der mit einer Diphenylamin-Schwefelsäure-Lösung getränkt ist, in den Kolbenhals.

[1] Gig. i Sanit. **26**, Nr. 1, 63—66 (1961) [Russisch]. Städt. sanitär-epidemologische Station, Moskau (UdSSR). H.-J. DREWITZ

Mikromengen Phosphor besonders in biologischen Materialien bestimmen A. DMOCHOWSKI, T. KRAJEWSKI und H. URBANEK[1] nach Mineralisierung der zu untersuchenden Probe auf trockenem Weg photocolorimetrisch als Molybdänblau. Die Reduktion des Molybdophosphatkomplexes erfolgt dabei mit Zinn(II)-chlorid. Phosphorgehalte von 1 μg und mehr sind mit relativen Fehlern von etwa ± 5% bestimmbar. Die Resultate stimmen mit denen der „nassen" Mineralisierungsmethode gut überein. — *Ausführung.* Etwa 1—15 mg des zu untersuchenden Materials (annähernd 1—15 μg P enthaltend) werden in einem Pt-Tiegel mit der 4fachen Menge des Oxydierungsgemisches (3 Teile Na_2CO_3 + 2 Teile KNO_3) zuerst vorsichtig erwärmt und nach beendeter Gasentwicklung heftig geglüht. Wenn die Schmelze keine Kohlenstoffspuren mehr aufweist (nach etwa 5 min), löst man sie in kochendem Wasser und überführt die Lösung nach dem Abkühlen in ein Probierglas. Dort wird mit 4 n Schwefelsäure gegen p-Nitrophenol neutralisiert, mit Wasser zu 5 ml verdünnt und nacheinander mit 2,5 ml 4 n Schwefelsäure, 1 ml 7,5%iger wäßriger Ammoniummolybdatlösung und 0,5 ml Wasser versetzt; nach gutem Durchmischen fügt man 1 ml Zinn(II)-chloridlösung (Grundlösung: 40 g $SnCl_2$ in 100 ml konz. Salzsäure; Arbeitslösung: Grundlösung unmittelbar vor Gebrauch 200fach mit Wasser verdünnt) zu, läßt 2 min stehen und mißt dann die Extinktion bei 720 nm gegen die Reagentienblindlösung. Zur Aufstellung der Eichkurven dient wäßrige KH_2PO_4-Lösung (10 μg P/ml).

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 683—686 (1960) [Polnisch]. Lehrk. f. Biochem., Univ. Łódź (Polen). M. HŘIVNÁČ

Die turbidimetrische Bestimmung von anorganischem Sulfat in Serum, Plasma und Urin unter Verwendung eines Bariumchlorid-Gelatine-Präparates beschreiben F. Berglund und B. Sörbo[1]. — *Bestimmung im Serum.* Man mischt 4 ml Serum mit 4 ml 8%iger Trichloressigsäure (die Säure muß völlig klar sein), zentrifugiert nach 20 min 10 min lang und filtriert durch einen Wattebausch. Im Filtrat mißt man die Extinktion bei 360 nm gegen Wasser, um den Blindwert zu erhalten. Man multipliziert ihn mit 0,8, um die spätere Verdünnung zu berücksichtigen. Dann gibt man zu 4 ml des Filtrates 1 ml Bariumchlorid-Reagens (siehe unten), schüttelt um und mißt die Extinktion 10—60 min später gegen eine Probe, die 4 ml 4%ige Trichloressigsäure und 1 ml Reagens enthält. Die Werte werden einer Eichkurve entnommen, die man mit 0,01 m Ammoniumsulfatlösung aufstellt. — *Bestimmung im Plasma* (hier Hundeplasma, das wegen der schlechten Gerinnungsfähigkeit mit Citrat behandelt wird). Man gibt 0,10 ml Natriumcitrat zu 10 ml Blut, verdünnt 2 ml Plasma mit 2 ml Wasser und enteiweißt mit 4 ml 8%iger Trichloressigsäure. Dann arbeitet man weiter, wie oben beschrieben. — *Bestimmung im Urin.* Man gibt zu einer Menge Urin, die 0,5—2 μMol Sulfat enthalten soll (0,025—0,10 ml bei gesunden Menschen), 2 ml 8%ige Trichloressigsäure und verdünnt auf 4 ml. Man arbeitet dann weiter, wie oben beschrieben. — *Bariumchlorid-Gelatine-Reagens.* Man löst 2 g Gelatine (hier Kebo S 1929) und 0,2 g Thymol in 400 ml Wasser (rühren, eventuell auf dem Wasserbad erwärmen). Man läßt abkühlen, filtriert und rührt 4 g Bariumchlorid · 2 H_2O ein. Das opalisierende Reagens ist 1 Monat haltbar. Da der Dispersionsgrad variiert, muß für Eichkurve und Messung dasselbe Reagens verwendet werden.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **12**, 147—153 (1960). Dep. of Pharmacol., Karolinska Inst., Dep. of Biochem., Med. Nobel-Inst., Stockholm, and Res. Inst. of National Defence, Sundbyberg (Schweden). Ursula Baumann

Die Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Fluor durch Diffusion beschreibt R. J. Hall[1]. *Aufbereitung der Probe.* Alles im Material vorliegende Fluor muß zunächst in Fluorid überführt werden. 1. *Biologisches Material* trocknet man und versetzt 1 g in einem Platintiegel mit 2 ml 1 n Kaliumhydroxidlösung in 50%igem wäßrigen Propanol und trocknet bei 100° C. Dann setzt man 1 ml einer 10%igen Calciumnitratlösung in Propanol zu, dampft zur Trockne ein und erhitzt anschließend in einem Muffelofen über Nacht auf 400° C. Man pulverisiert den Rückstand, vermischt ihn mit 100 mg Natriumperoxid und erhitzt nochmal 3—4 Std im Ofen. Die Asche löst man in 1 n Perchlorsäure, stellt den p_H-Wert mit 0,5 n Kalilauge auf 6 ein und dampft auf 2—2,5 ml ein, indem man das graduierte Gefäß in ein Wasserbad von 70° C stellt und Luft über die Flüssigkeitsoberfläche saugt. Dann setzt man 0,2 n Perchlorsäure bis p_H 3 zu, füllt auf 2,5 ml auf und entfernt etwaige feste Bestandteile durch Zentrifugieren. — 2. Von *Fluorverbindungen* wägt man 2—5 mg der zu untersuchenden Substanz in eine Parr-Bombe ein, setzt 1 ml Kalilauge in Propanol (siehe oben) und 1 ml Calciumnitratlösung (siehe oben) zu und dampft bei 100° C zur Trockne ein. Man gibt 100—200 mg Natriumperoxid oder 50—100 mg metallisches Natrium in Stückchen zum Rückstand, verschließt die Bombe und erhitzt sie 2 Std in einem Muffelofen auf 500° C. Man läßt sie im Ofen abkühlen, nimmt den Rückstand in 1 n Perchlorsäure auf und verdünnt mit Wasser auf 25 ml. Der p_H-Wert der Lösung soll 3 betragen. — *Diffusion.* Man führt die Diffusion in 20 ml-Polyäthylenflaschen mit Schraubverschluß aus. Zunächst wickelt man einen 2 × 3 cm-Streifen Whatman 541-Papier um einen Glasstab 15 × 7 mm und setzt beides so in ein Polyäthylenröhrchen (25 × 7 mm) ein, daß 2 cm des Papiers oben herausstehen und 0,5 cm des Polyäthylenröhrchens unten frei bleiben. Das freie Ende des Röhrchens befestigt man im Schraubverschluß, der zugleich als Diffusionsgefäß dient. Man imprägniert das freie Ende des Papiers mit 1 Tr. 3 n

Natronlauge, die 1 ml 0,5%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung/100 ml enthält, gibt 1 ml der aufgeschlossenen Testlösung und 2 ml 72%ige Perchlorsäure in das Diffusionsgefäß und setzt den beschickten Schraubverschluß an. Man hält die Apparatur 24 Std bei 60°C. Dann entnimmt man das Papier, schneidet die imprägnierte, jetzt gelbe, rot gerandete Zone heraus und extrahiert sie in einem graduierten Gefäß 2 min in einem siedenden Wasserbad mit 3 ml Wasser. Man säuert die Lösung mit 0,1 n Perchlorsäure gerade an (Phenolphthalein) und füllt mit Wasser auf 5 ml auf. — *Titration.* Man titriert zunächst 2 ml der Lösung mit 0,04 n Perchlorsäure unter Zusatz von Bromphenolblau, bis die Lösung die Färbung der Standardlösung für p_H 3 zeigt (siehe unten). Die verbrauchte Menge Perchlorsäure gibt man ohne Indicator zu einer anderen 2 ml-Probe der Lösung, gibt 2 ml Alizarinsulfonatlösung (siehe unten) zu und titriert nach 5 min mit 0,001 n Thoriumnitratlösung, bis die Färbung erreicht ist, die eine Lösung von 2 ml Wasser, 0,02 ml Perchlorsäure und 2 ml Alizarinsulfonat zeigt. Diffusion, genaue Einstellung auf p_H 3 und Titration müssen mit Blindproben, die Wasser statt Testlösung enthalten, durchgeführt werden. Man setzt 4 Wasserproben zur Diffusion an, läßt eine als Blindwert weiterlaufen und gibt zu den anderen, nach der p_H-Einstellung, 1,0, 3,0 und 5,0 μg Fluorid (siehe unten). Mit diesen Standardproben stellt man die Eichkurven auf. — *Farb-Standard p_H 3.* Man mischt 2 ml Wasser, 0,02 ml einer 0,04%igen wäßrigen Bromphenolblaulösung und 0,02 ml 0,04 n Perchlorsäure in einem 5,0 × 1,5 cm-Reagensglas. Zur Titration soll ein gleiches Glas verwendet werden. — *Alizarinsulfonatlösung.* Man gibt zu 20 ml 0,01%iger wäßriger Alizarinsulfonatlösung 10 ml Chloressigsäure-Pufferlösung vom p_H 3 (22,7 g Chloressigsäure in 800 ml Wasser lösen, 120 ml 1 n Natronlauge zusetzen und mit Wasser auf 1 l auffüllen) und 5 ml 0,001 n Thoriumnitratlösung [138 mg $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$ oder 147 mg $Th(NO_3)_4 \cdot 6\,H_2O$ zu 1 l in Wasser lösen] und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. — *Fluoridstandard.* Man löst 22,105 mg Natriumfluorid zu 1 l in Wasser. Die Lösung enthält 10 μg Fluorid/ml.

[1] Analyst **85**, 560—563 (1960). Biochem. Dept., Agric. Res. Council, Inst. of Animal Physiol., Babraham, Cambridge (England). URSULA BAUMANN

Eine modifizierte Cavett-Methode zur Bestimmung von Alkohol in Körperflüssigkeiten teilt L. C. NICKOLLS[1] mit. Sie eignet sich für den Routinemassenbetrieb und gibt unter Einhalten der bekannten Vorsichtsmaßregeln brauchbare Werte. — *Ausführung.* Genau 10 ml Kaliumdichromatlösung (4,9 g in 1 l 50 vol-%iger Schwefelsäure gelöst) gibt man in ein etwa 500 ml fassendes Glas mit plangeschliffenem Rand, das durch eine geschliffene Glasplatte mittels Schraubverschluß dicht geschlossen werden kann, legt ein Glasdreieck auf den Boden, stellt eine Petrischale darauf, in die man 2 ml Untersuchungsflüssigkeit pipettiert, verschließt und stellt in einen Ofen von etwa 37°C. Nach mindestens 8 Std läßt man die Ansätze abkühlen, nimmt die Petrischale und das Dreieck, das man in das Gefäß abspült, heraus, verdünnt den Inhalt mit Wasser auf etwa 350 ml und löst unter Rühren 2 g Kaliumjodid darin. Mit 0,1 n Natriumthiosulfat titriert man bis annähernd farblos, setzt einige Milliliter Stärkelösung (1%ige Lösung löslicher Stärke) zu und titriert zum Endpunkt. Ein Blindansatz ohne Körperflüssigkeit läuft mit. Die Milliliter-Differenz zwischen Blindansatz und Probe multipliziert man mit 57,5 und erhält Milligramm Alkohol/100 ml Körperflüssigkeit.

[1] Analyst **85**, 840—842 (1960). Metropolitan Police Lab., New Scotland Yard, London S. W. 1 (England) E. MÜLLER, Würzburg

Zur quantitativen papierchromatographischen Bestimmung von Fettsäuren schlagen M. NOVÁK und V. HROMÁDKOVÁ[1] die Verwendung von *Tetraäthylthiuramdisulfid* vor, das nach Freisetzung des Kupfers aus den Kupferseifen einen intensiv

gelben, beständigen Komplex mit diesem bildet. — *Arbeitsweise für die Bestimmung der Gesamtfettsäuren im Blutserum.* Die Vorbereitung der Blutproben und die papierchromatographische Trennung der freigesetzten Fettsäuren wird nach Č. Michalec[2] ausgeführt. Dann werden die Flecken durch 2 min langes Eintauchen in 0,5%ige Kupfersulfatlösung in 0,05%iger Natriumacetatlösung sichtbar gemacht und die Chromatogramme gründlich in fließendem und anschließend dest. Wasser gewaschen. Aus den 20 min bei 80° C im Trockenschrank getrockneten Streifen werden die blauen Flecken und gleichgroße Stücke für den Blindwert ausgeschnitten. Man eluiert in 50 ml-Erlenmeyer-Kölbchen mit je 2 ml bidest. Wasser und 5 ml 1 n Salzsäure in 10 min unter mehrmaligem Schütteln. Dann werden 10 ml 0,01 m Tetraäthylthiuramdisulfidlösung in Alkohol zugefügt und die Messungen nach 30 min bei 420 nm durchgeführt. Die Eichkurve ist im Gebiet von 20—60 μg Cu linear.

[1] Nahrung **3**, 1060—1064 (1959). Inst. Ernährungsforsch., Biochem. Abt., Prag-Krč (ČSSR). — [2] Acta Univ. Carolinae Medica **1959**, 1.

Margot Zimmermann

Über die papierchromatographische Trennung homologer Phosphatide berichten E. Baer, D. Buchnea und T. Gróf[1]. Im aufsteigenden Verfahren gelingt es, auf Kieselsäure-imprägniertem Whatman-Papier Nr. 1 mit Diisobutylketon-Eisessig-Wasser (40:25:5) Verbindungen, die sich in der Fettsäurekette um 8 C-Atome unterscheiden (*L-α-Dihexynoylkephalin* von *L-α-Dimyristoylkephalin* und die beiden entsprechenden *Lecithine*) solche, die sich um 4 C-Atome unterscheiden (*Dihexanoyl-, Didecanoyl-* und *Dimyristoyl-L-α-lecithin*) und solche, die sich um 2 C-Atome unterscheiden (*Dihexanoyl-, Dioctanoyl-* und *Didecanoyl-L-α-lecithin*) voneinander zu trennen. Die Ergebnisse sind mit 4 Abbildungen von Chromatogrammen belegt.

[1] Canad. J. Biochem. **38**, 853—857 (1960). Banting a. Best Dep. Med. Res., Univ. Toronto, Ont. (Canada).

E. Müller, Würzburg

Die UV-spektrophotometrische Bestimmung von Thiopental (TP) und Pentobarbital (PB) in Blut oder Plasma führen St. I. Oroszlan und G. D. Maengwyn-Davies[1] nach folgendem *Verfahren* aus: Zur Aufstellung der Standardkurven der UV-Absorption stellt man unmittelbar vor Durchführung der Messungen eine Lösung von PB in 0,45 n Natronlauge her, die 0,4 mg PB in 1 ml enthält, verdünnt hiervon aliquote Teile auf Konzentrationen von 5—25 μg PB/ml und ermittelt in einem Beckman-DU-Spektrophotometer in 1 cm-Küvetten aus Quarz bei 22° C mit Spaltweite 0,22 die Absorptionen (A) der jeweiligen Verdünnungen des PB bei 245, 255 und 265 nm gegenüber 0,45 n Natronlauge als Leeransatz. Aus den gefundenen Werten berechnet man Allens Faktor (F)[2] nach der Formel: $F = A_{255} - (A_{245} + A_{265})/2$, und trägt die berechneten Werte auf die Ordinate, die zugehörigen μg-Werte für PB auf die Abszisse eines Koordinatensystems auf. Die Verbindungslinie der so erhaltenen Punkte ergibt eine Gerade. Sinngemäß ermittelt man die Eichkurve für TP, indem man dessen Lösung in 0,2 n Natronlauge zu 0,1 mg TP/ml auf Konzentrationen von 1—10 μg TP/ml verdünnt, die UV-Absorptionen bei 295, 305 und 315 nm bestimmt und in die Formel $F = A_{305} - (A_{295} + A_{315})/2$ einsetzt (Eichkurve im Original). Zur Bestimmung von TP oder PB in Blut oder Plasma extrahiert man 5 ml-Proben dieser Flüssigkeiten mit je 20—50 μg der betreffenden Barbiturate genau 30 min lang in einem Schliffkolben von 125 ml Inhalt mit je 40 ml Chloroform (Clf). Nach dem Absetzen trennt man die Clf-Phase ab, filtriert sie durch ein Whatman-Papier-Nr. 1-Filter, verwirft die ersten 2 ml des Filtrates und schüttelt genau 20 ml der nachfolgend filtrierten Clf-Lösung mit 4,0 ml 0,45 n Natronlauge, wenn PB vorliegt, oder mit 4,0 ml 0,2 n Natronlauge

bei Anwesenheit von TP aus. Nach Abtrennung der wäßrig-alkalischen Schicht führt man mit dieser die oben angeführten UV-Absorptionsmessungen durch (Wertetabellen im Original).

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **49**, 507—509 (1960). Schools of Med. and Dent., Univ. Georgetown, Washington, D. C. (USA). — [2] Allen, W. M.: J. clin. Endocrinol. **10**, 71 (1950). K. Söllner

Aminosäuren. *Über die gaschromatographische Trennung von Aminosäuren als N-Trimethyl-silyl-aminosäure-trimethylsilylester*, die aus den Salzen von Aminosäuren mit Trimethylchlorsilan oder aus freien Aminosäuren mit N-Trimethylsilyldialkylaminen hergestellt werden, berichten K. Rühlmann und W. Giesecke[1]. An einer 2,80 m langen Säule mit 30% Siliconöl 12500 auf Sterchamol werden bei 165° C 0,01 ml Aminosäuregemisch in 30 min vollständig getrennt. Die quantitative Bestimmung wird durch Auswiegen der Kurvenabschnitte vorgenommen und zeigt einen mittleren Fehler von nur 0,5%. Die Methode ist für die Schnellanalyse von Eiweißhydrolysaten geeignet, da die Aminosäuren nahezu quantitativ silyliert werden können.

[1] Angew. Chem. **73**, 113 (1961). Inst. Verfahrenstechnik organ. Chemie, Leipzig u. Inst. organ. Chemie, Univ. Halle. Margot Zimmermann

Eine Methode zur Bestimmung von Aminosäuren mit dithionitreduziertem Ninhydrin teilt H. Stegemann[1] mit. Der Vorteil für diese diskontinuierliche Analyse ist durch einen geringeren Aufwand bedingt. — Das Ninhydrin wird vor jeder Analysenreihe ohne Ausschluß von Luftsauerstoff mit Natriumdithionit partiell reduziert. Hochkonzentrierte Natriumacetatpufferlösung (4 m, p_H 5,18—5,20) läßt den Sauerstoffpartialdruck vernachlässigen und Zusatz von Natriumfluorid verhindert katalytische Einflüsse von Schwermetallionen weitgehend. Bei praktisch unbegrenzt haltbaren Vorratslösungen kann man mit üblichen lufthaltigen Lösungen mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 2\%$ arbeiten. Am Tag lassen sich über 1000 Analysen durchführen, normalerweise 300 bzw. 600 bei 1 bzw. 2 Fraktionssammlern. Die relativen Farbausbeuten werden auf Leucin = 100 bezogen. 0,1—10 µg Leucin-N/ml Lösung können erfaßt werden. Die für die Berechnung erforderlichen Daten von 79 Verbindungen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Apparatur und das Verfahren sind eingehend geschildert.

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **319**, 102—109 (1960). Med. Forsch. Anst., Max-Planck-Ges., Silicoselab., Göttingen. E. Müller, Würzburg

Zur Trennung von Aminosäuregemischen benützt C. S. Knight[1] ein mit sulfoniertem Polystyrolharz beladenes Papier. Besonders bewährte sich die Imprägnierung mit Zeocarb 225. — *Arbeitsweise.* Das Ionenaustauscherpapier wird mit einer 0,2 m Pufferlösung[2] von p_H 3,1 behandelt. Dann trägt man das aufzutrennende Aminosäuregemisch auf und entwickelt mit der obigen Pufferlösung nach der absteigenden Technik (90 min). Hierauf trocknet man das Chromatogramm und besprüht es mit einer 0,2%igen Lösung von Ninhydrin in Aceton, die 0,1% Collidin enthält. Die Reihenfolge der Aminosäuren am Papier ist — von wenigen Ausnahmen abgesehen — analog wie in der Säule (nach S. Moore und W. H. Stein[2]).

[1] Nature (London) **188**, 739—740 (1960). Whatman Res. Lab., Springfield Mill, Maidstone, Kent (England). — [2] J. biol. Chemistry **192**, 663 (1951); **211**, 893 (1954); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952); **148**, 305 (1955/56). G. Kainz

Eine Methode zur Bestimmung von Aminosäuren als 3-Phenyl-2-thiohydantoine auf Papierchromatogrammen teilt J. Sjöquist[1] mit. Es handelt sich um eine Anpassung der säulenchromatographischen Methode[2] an die Gegebenheiten der Papierchromatographie. Unter Einhalten von Standardbedingungen gelingt es,

in *Peptid-* bzw. *Eiweißhydrolysaten* die Aminosäuren zu bestimmen, indem die Fleckeluate bei 269 nm oder (*Serin* und *Threonin*) 320 nm photometriert werden. Man chromatographiert absteigend in 4 verschiedenen Laufmittelsystemen. *Leucin* und *Isoleucin* lassen sich nicht trennen und werden gemeinsam bestimmt. Die sehr ausführlichen Bestimmungsvorschriften müssen genau eingehalten werden. Man erhält dann Werte, die mit denen nach W. H. Stein und S. Moore[3] recht gut übereinstimmen.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **41**, 20—30 (1960). Dpt. Physiol. Chem., Univ. Lund (Schweden). — [2] Hirs, C. H. W.: J. biol. Chemistry **219**, 611 (1956). — [3] J. biol. Chemistry **178**, 79 (1949). E. Müller, Würzburg

Die Bestimmung von exogenen Aminosäuren (Arginin, Lysin, Tryptophan, Methionin) in der Hefe der Gattung Torulopsis utilis führt W. Woźniak[1] auf mikrobiologischem Weg mit besonderer Berücksichtigung der Hydrolyseverfahren für die vollkommene Freisetzung der Aminosäuren aus dem Eiweißmaterial aus. Die Endbestimmung erfolgt durch Titrieren mit 0,1 n Natronlauge gegen Bromthymolblau (für Lysin und Tryptophan) bzw. gegen Thymolblau (für Arginin und Methionin). Es werden folgende Gattungen von Mikroorganismen empfohlen: L. mesenteroides P. 60 (für Lysin), S. faecalis 8043 (für Arginin), L. arabinosus 17—5 (für Tryptophan) und S. faecalis 8043 bzw. L. mesenteroides P. 60 (für Methionin). — Zur Freisetzung von Methionin, Arginin und Lysin hat die Verf. die Methode der sauren Hydrolyse vereinfacht und verkürzt. Der Analysenvorgang ist im Original in allen Einzelheiten ausführlich beschrieben. Die Resultate sind gut reproduzierbar und befinden sich im Einklang mit den in der Literatur zu findenden Ergebnissen. Nur für den Methioningehalt liegen die Versuchsergebnisse wesentlich höher als die Literaturangaben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 487—494 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. organ. Präparate u. Inst. f. Arzneimittel, Warszawa (Polen).
M. Hřivnáč

Eine papierchromatographische Unterscheidung zwischen α-Monoaminosäuren und anderen Ninhydrin-positiven Stoffen gelingt nach P. O. Larsen und A. Kjaer[1] durch Maskieren der α-Aminosäuren mittels Kupfer(II)-ionen. Die hierbei entstehenden Komplexe werden durch Ninhydrin nicht mehr oder nur sehr schwach gefärbt, während andere Aminoverbindungen (z. B. α,β-Diaminopropionsäure, β-Alanin, γ-Aminobuttersäure, Ornithin und Lysin) unbeeinflußt eine positive Ninhydrinreaktion geben. — *Arbeitsweise.* Die mit üblichen Fließmitteln entwickelten Chromatogramme werden getrocknet und in eine Lösung getaucht, die 0,25% $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ und 2% wasserfreies Natriumacetat enthält. Man trocknet 2 min bei 70° C, zieht anschließend durch eine 0,2%ige acetonische Ninhydrinlösung, trocknet 1 min an der Luft und erhitzt 40—50 sec auf 70° C.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **38**, 148—150 (1960). Org. Chem. Lab., Royal Veterinary a. Agricult. College, Kopenhagen (Dänemark). H. Garschagen

Über papierchromatographische Analyse der Aminosäurezusammensetzung des Bence-Jones-Eiweißkörpers berichten Shi-Chung Wang und Yun-Chin Ke[1]. Aus dem Harn eines Patienten mit multiplen Myelomen gewinnen Verff. den Bence-Jones-Eiweißkörper und reinigen ihn, bis er papierelektrophoretisch einheitlich ist. Das Protein enthält außer Methionin und Hydroxyprolin sämtliche natürlichen Aminosäuren. Die aliphatischen Hydroxyaminosäuren liegen in ungewöhnlich hoher Konzentration vor. Wahrscheinlich unterscheiden sich die Bence-Jones-Proteine verschiedener Patienten in ihrer Aminosäurezusammensetzung voneinander.

[1] Acta biochim. sinica **2**, 72—78 (1959) [Chinesisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Biochem. Dep., Peking Med. College (China). E. Müller, Würzburg

Die manometrische Bestimmung von L- und D-Lysin durch L-Lysinoxydase und Lysinracemase beschreiben A. Ichihara, M. Ogata und M. Suda[1]. Die Fermente werden aus einer Pseudomonas-Art gewonnen[2]. Man bringt die Bakterien in 10 l eines DL-Lysin-Mediums (siehe unten) und zentrifugiert sie nach einer entsprechenden Inkubationszeit ab. Man wäscht mit 100 ml kaltem Wasser nach, rührt sie in 2 l kaltes (— 15° C) Aceton ein und nutscht die Zellen ab. Man läßt sie an der Luft trocknen und bewahrt sie im Vakuumexsiccator auf. 1 g des Acetonpräparates suspendiert man in 40 ml Wasser und verwendet 0,5 ml der Suspension zur Messung. Man beschickt ein Warburg-Gefäß mit dieser Suspension und 60 μMol Phosphatpuffer p_H 8, gibt in den Ansatz 0,1—0,5 ml des Substrates und bringt das Gesamtvolumen mit Wasser auf 2 ml. Dann mißt man den Sauerstoffverbrauch bei 30° C und errechnet daraus den Gesamt-Lysingehalt. Daraufhin setzt man der Probe 40 μMol Hydroxylamin zu, mißt wieder den Sauerstoffverbrauch und erhält daraus den Wert für den L-Lysingehalt. Aus der Differenz ergibt sich der D-Lysinwert. — *Nährlösung.* 3 g Dinatriumhydrogenphosphat, 2 g Kaliumdihydrogenphosphat, 2 g DL-Lysin · HCl, 1 g Natriumchlorid und 0,05 g Magnesiumsulfat löst man zu 1000 ml in Wasser und stellt den p_H-Wert mit Natronlauge auf 7,4 ein.

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **48**, 421—424 (1950). Dep. of Physiol. Chem., Med. School, and Inst. for Protein Res., Univ. Osaka (Japan). — [2] Suda, M., T. Kamahora u. H. Hagihira: Med. J. Osaka Univ. **5**, 119 (1941). Ursula Baumann

Die Bestimmung von Phenylalanin im Serum durch Papierchromatographie bei erhöhter Temperatur beschreiben J. M. van de Heuvel und S. K. Wadman[1]. Man enteiweißt 1 ml Serum durch Zugabe von 9 ml 96%igem Äthanol und zentrifugiert nach 10 min. Die überstehende Lösung gießt man ab, wäscht den Niederschlag mit 3 ml Äthanol und bringt die vereinigten alkoholischen Extrakte auf eine Säule (7 mm ⌀), die 3 ml Dowex-50 X 12 (50—100 mesh) enthält. Man wäscht mit 20 ml Äthanol nach und eluiert die am Harz adsorbierten Aminosäuren quantitativ (Tüpfelprobe mit Ninhydrin) mit 8—10 ml 3,5%igem alkoholischem Ammoniak (siehe unten). Man dampft das Eluat bei 50° C im Vakuum zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in 0,1 ml Wasser auf. 0,05 ml der Lösung trägt man strichförmig auf 45 cm lange imprägnierte Whatman-Papier-Nr. 1-Streifen (siehe unten) auf, besprüht das Papier mit Wasser, das mit Benzylalkohol gesättigt ist und chromatographiert 15 Std absteigend mit benzylalkoholgesättigtem Wasser bei 37° C. Daneben läßt man Standardlösungen (20 und 40 μg Phenylalanin) laufen. Man trocknet das Chromatogramm im Luftstrom bei 30—50° C, besprüht die Standardproben mit 0,2%iger alkoholischer Ninhydrinlösung und erwärmt 1 bis 2 min auf 90° C. Dann schneidet man aus dem Testgemisch den so lokalisierten Phenylalaninfleck aus, bringt das Papier in eine Lösung von 1 ml Wasser, 1 ml Citratpuffer (siehe unten) und 2 ml 2%igem Ninhydrinreagens (siehe unten) und erwärmt genau 10 min in einem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 50%igem Äthanol auf 10 ml und bestimmt die Extinktion in 1 cm-Küvetten bei 570 nm. Die Werte werden Eichkurven entnommen. — *Alkoholisches Ammoniak.* Man verdünnt 35 ml 10%iges wäßriges Ammoniak mit 96%igem Äthanol auf 100 ml. — *Whatman-Papier Nr. 1.* Man tränkt das Papier mit 0,001 n Na_2ÄDTA, bringt den p_H-Wert mit Natronlauge auf 10 und trocknet bei 35° C oder Zimmertemperatur. — *Citratpuffer.* Man löst 42 g Citronensäure (Monohydrat) und 16 g Natriumhydroxid in Wasser, stellt den p_H-Wert auf 5,0 ein und verdünnt auf 1000 ml. — *Ninhydrinreagens.* Man stellt eine 4%ige Ninhydrinlösung in peroxidfreiem Äthylenglykolmonomethyläther her und gibt je 100 ml 10 ml Dowex 50 zu. Diese Vorratslösung ist in dunklen Flaschen unter Stickstoff haltbar.

Vor der Messung versetzt man 25 ml davon mit 25 ml Acetatpuffer (544 g Natriumacetattrihydrat + 100 ml Eisessig in Wasser zu 1000 ml) und setzt 40 mg Zinn(II)-chlorid zu.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 824—827 (1960). Lab. Municipal Hosp., Zuiderziekenhuis, Rotterdam (Holland). URSULA BAUMANN

Die Anfärbung von N-Methylaminosäuren auf Papierchromatogrammen mit Hilfe von Ninhydrin gelingt nach D. W. RUSSELL[1] nach folgender *Arbeitsweise.* Die entwickelten Chromatogramme (Trennbedingungen vgl. z. B.[2]) werden in einem warmen Luftstrom getrocknet und mit einer 1%igen butanolischen Ninhydrinlösung, die mit 0,05 m Phosphatpuffer (p_H 7) gesättigt wurde, besprüht. Beim Erhitzen auf 105° C (30 min) werden N-Methylaminosäuren sowie primäre Aminosäuren als rote Flecken angezeigt, welche quantitativ nach der Technik von W. S. PEART[3] ausgewertet werden können (Erfassungsgrenze 0,01 μMol). Zum qualitativen Nachweis kann man auch mit einem Reagens besprühen, welches durch Vermischen von gleichen Teilen 0,33%iger butanolischer Ninhydrinlösung und Eisessig-Wasser-Pyridin (1:5:5) hergestellt wird. — Zur Unterscheidung von primären und N-Methylaminosäuren kann ein zweites Chromatogramm mit einer Lösung von Ninhydrin in wassergesättigtem Butanol, welches 2% Eisessig enthält, besprüht werden. N-Methylaminosäuren geben mit diesem Reagens nur ganz schwache Färbungen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 251—252 (1960). Plant Chem. Div., Dep. Sci. Ind. Res., Palmerston North (Neuseeland). — [2] VINING, L. C., u. W. A. TABER: Canadian J. Chem. **35**, 1109 (1957). — [3] Biochemic J. **62**, 520 (1956).
H. GARSCHAGEN

Die Bedingungen für eine verbesserte Bestimmung von δ-Aminolävulinsäure (δ-Ala), einem Zwischenprodukt bei der Biosynthese der Porphyrine und anderer Naturstoffe, untersucht T. MALINOWSKA[1]. Ausgehend vom Verfahren nach SHUSTER in seiner durch W. G. LAVER, A. NEUBERGER und S. UDENFRIEND[2] verbesserten Form, untersucht Verf. den Grad der Extraktion des Pikrinsäureüberschusses, den Einfluß der Temperatur und des Gehalts an Trichloressigsäure auf die Genauigkeit der Analyse, sowie die Lage des Absorptionsmaximums des Komplexes zwischen Pikrinsäure und δ-Ala bei verschiedenen Konzentrationen. — *Vorschrift.* Das zu untersuchende biologische Material wird unter Zusatz von Wasser homogenisiert und das Eiweiß des 0,05%igen Homogenisats mit 10%iger Trichloressigsäure gefällt. Aus dem Filtrat stellt man eine 5%ige Lösung her und vermischt 2 ml davon mit 0,3 ml einer 0,02 m Pikrinsäurelösung und 0,5 ml einer 2,5 n Natronlauge. Man läßt die Mischung 7 min bei 20° C im Wasserbad stehen und setzt dann 1 ml einer 8 n Salzsäure zu. Den Überschuß an Pikrinsäure entfernt man nach 10 min durch zweimaliges Extrahieren (Dauer je 2 min) mit je 10 ml Diäthyläther und anschließende Extraktion mit Petroläther (40—60° C, 10 ml 1 min). Die Extinktion wird in einem Spektralphotometer bei 420 nm gegen eine Vergleichsprobe bestimmt, die nur die Reagentien enthält. Zur Auswertung nimmt man Eichgeraden mit bekannten Mengen von reiner δ-Aminolävulinsäure auf (0,1—0,8 μMol bzw. 0,05—0,3 μMol δ-Ala). Die Empfindlichkeit beträgt 0,01 μMol δ-Ala in 4 ml, die mittlere Standardabweichung $s \pm 0{,}52$, gemessen in Einheiten der Extinktionserwartung für eine Serie von Proben mit einem Gehalt von 0,4 μMol δ-Ala.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 1049—1054 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. Gesundheitsschutz Inst. Kernforschung, Warschau (Polen). — [2] Biochemic. J. **70**, 4 (1958).
H.-J. DREWITZ

Die Bestimmung von Citrullin im Plasma führen M. P. Mockler, L. R. Menebroker, F. L. Humoller und A. J. Barak[1] durch, indem sie die störenden Proteine mit Pikrinsäure ausfällen, überschüssiges Pikrat an Ionenaustauschern absorbieren und das Citrullin mit Phenylhydrazin colorimetrisch bestimmen. — *Ausführung.* Man gibt in einem 50 ml-Zentrifugenglas 4 ml Serum oder Plasma und 1 ml Ureaselösung zusammen (500 mg Urease in 50 ml 0,1 m Phosphatpuffer pH 7,0 gelöst), läßt 20 min bei Zimmertemperatur stehen und setzt dann 20 ml 1%ige wäßrige Pikrinsäurelösung zu. Man zentrifugiert und bringt 20,0 ml der überstehenden Lösung auf eine Säule (10×130 mm) auf, die mit etwa 2 g Amberlite CG-400 Typ I (Anionenaustauscher) gefüllt ist. Die ablaufende Flüssigkeit läßt man direkt auf eine Kolonne auftropfen, die genau 1,2 g Kationenaustauscher Amberlite CG-120 Typ II, 200 mesh (siehe unten) enthält. Man wäscht beide Kolonnen mit 4, dann mit 6 ml Wasser nach. Alles Citrullin ist nun am Kationenaustauscher adsorbiert. Man wäscht diese Säule mit 5 ml 0,3%iger Natriumchloridlösung nach, bringt eine Marke 5 mm oberhalb der Austauschergrenze an und gibt nun 4 ml 15%ige Natriumchloridlösung auf die Kolonne. Man läßt die Flüssigkeit bis zur Marke ablaufen und fängt das dann anfallende Eluat, das jetzt frei von störenden Substanzen ist, in einem Reagensglas auf. Man läßt nochmals 6 ml 15%ige Kochsalzlösung durch die Säule laufen, bis der Flüssigkeitsspiegel die Marke erreicht hat und hat danach in 6 ml Eluat alles Citrullin gelöst. Zu diesem Eluat gibt man 2,0 ml Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisch (1 Teil konz. Schwefelsäure + 3 Teile 85%ige Phosphorsäure), 0,3 ml 3%ige Diacetylmonoximlösung und 0,3 ml 0,0145%ige Phenylhydrazinhydrochloridlösung, schüttelt um und stellt die Proben lose verschlossen genau 10 min in ein siedendes Wasserbad. Man läßt genau 15 min abkühlen und mißt die Extinktion bei 490 nm. Die Färbung ist im Dunkeln 1 Std stabil. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve, die vor jeder Bestimmung neu aufgestellt oder zumindest mit 1—2 Standardkonzentrationen korrigiert werden muß. — *Kationenaustauscher.* Man muß die Natriumform des Amberlites in die Wasserstofform überführen. Dazu suspendiert man 100 g Harz in 800 ml 15%iger Natriumchloridlösung, schüttelt 30 min und läßt 5 min absitzen. Man gießt die überstehende Lösung ab, wäscht dreimal mit Wasser nach und schüttelt zweimal 1 Std mit je 400 ml 6 n Salzsäure. Dann wäscht man solange mit Wasser nach, bis die überstehende Lösung den pH-Wert des verwendeten Waschwassers hat, filtriert und trocknet an der Luft. Zur Füllung suspendiert man 1,2 g dieses Materials in Wasser.

[1] Clin. Chemistry 6, 291—298 (1960). Med. Res. Lab., VA Hosp., Omaha, Nebr. (USA). Ursula Baumann

Eine Methode zur Mikrobestimmung von Eiweiß unter Auswertung des bei der Biuretreaktion komplex gebundenen Kupfers mit Oxalyldihydrazid teilen M. Kekki und P. Siltanen[1] mit. Die Methode ist empfindlich, einfach und für Routineuntersuchungen geeignet. — *Ausführung.* Von der zu prüfenden Lösung pipettiert man ein Volumen, das 0,01—0,75 mg Eiweiß entspricht, in ein Zentrifugenglas, setzt soviel 10%ige Trichloressigsäure hinzu, daß ihre Endkonzentration 3.3% beträgt (man kann auch Äthanol oder Aceton benutzen), zentrifugiert 15 min mit 2500 g, dekantiert den Überstand, trocknet die Glaswand, fügt 3 ml Biuretreagens (siehe unten) hinzu, verschließt mit einem Gummistopfen, läßt unter gelegentlichem Schütteln 2 Std stehen und zentrifugiert 20 min mit 4000 g. Blind- und Standardansatz behandelt man ebenso. Vom Überstand pipettiert man 2 ml in einen 10 ml-Meßzylinder (von hier an kann der Ansatz beliebig lange stehen), setzt 1 ml Ammoniakreagens (siehe unten), 1 ml Oxalyldihydrazidreagens (siehe unten) und sofort 2 ml 40%ige Acetaldehydlösung zu. Nach 5 min kühlt man auf Raumtemperatur.

füllt mit Wasser auf 10 ml auf und mißt die Extinktion gegen einen Blindansatz bei 542 nm. Dann ist (Extinktion der Probe/Extinktion des Standards) × Eiweißmenge im Standard = mg Eiweiß in der Probe. — *Biuretreagens.* Eine Suspension von etwa 150 mg Kupfer(II)-hydroxid in 1 l 0,2 n Kalilauge (oder 0,1 n Kalilauge, wenn nur Serumproteine in Frage kommen) nach P. SILTANEN und M. KEKKI[2]. — *Eiweißstandardlösung.* Klares menschliches Serum bekannter Proteinkonzentration (Kjeldahl). — *Ammoniakreagens.* Konz. Ammoniaklösung mit 2,14 g Ammoniumchlorid/100 ml (oder 1,07 g bei Verwendung von 0,1 n Kalilauge). — *Oxalyldihydrazidreagens.* Eine gesätt. wäßrige Lösung des aus Hydrazinhydrat und dem Methyl- oder Äthylester der Oxalsäure nach G. NILSSON[3] dargestellten Hydrazides.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **12**, 235—238 (1960). Wihuri Res. Inst., Helsinki (Finnland). — [2] Scand. J. clin. Lab. Invest. **12**, 228 (1960). — [3] Vgl. auch diese Z. **153**, 161 (1956). E. MÜLLER, Würzburg

Eine Proteinbestimmung, die auf der Fähigkeit der Eiweißkörper beruht, Kupfer zu binden, beschreiben J. WESTLEY und J. LAMBETH[1]. Das gebundene Kupfer wird colorimetrisch nach Umsetzung mit Diäthyldithiocarbaminat bestimmt, nachdem überschüssiges Kupfer an Ionenaustauschern entfernt wurde. Die Methode ist bei Mengen zwischen 0,05 und 1,0 mg Protein anwendbar und 40mal empfindlicher als die Biuretmethode bei gleicher Genauigkeit. — *Arbeitsweise.* Man dialysiert die Proteinlösung vor der Bestimmung oder fällt das Eiweiß mit dem halben Volumen 3 m Trichloressigsäure. Das gefällte Eiweiß zentrifugiert man 5 min bei 20000 g und nimmt es in 0,50 ml entionisiertem Wasser auf. Diese Suspension oder 0,50 ml der dialysierten Lösung versetzt man in einem Zentrifugenglas mit 1,00 ml alkalischer Kupfertartratlösung (siehe unten), läßt 5 min bei Zimmertemperatur stehen und setzt dann 1,0 ml Dowex-I-Suspension (siehe unten) und 5,0 ml Farbreagens (siehe unten) zu. Man schüttelt um, zentrifugiert bei geringer Umdrehungszahl und mißt die Extinktion der überstehenden Lösung bei 446 (bis 0,5 mg Protein) oder 486 nm (0,5—1,0 mg) gegen eine Blindprobe, die 2,5 ml Wasser und 5,0 ml Farbreagens enthält. Die Werte entnimmt man Eichkurven. — *Kupfertartratlösung.* Man gibt 10 ml 0,20 m Kupfersulfatlösung zu 590 ml 0,167 n Natronlauge, die 2,0 g Kaliumnatriumtartrat · 4 H_2O enthält. — *Dowex-I-Suspension.* Man suspendiert 200 mg/ml Bio-Rad AG1—X8, 200—400 mesh, Chloridform, in entionisiertem Wasser. — *Farbreagens.* Man löst 1 mg/ml Natriumdiäthyldithiocarbaminat in einer 0,025%igen Lösung von kristallisiertem Rinderserumalbumin.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **40**, 364—366 (1960). Dep. of Biochem., Univ. Chicago, Ill. (USA). URSULA BAUMANN

Die optimalen Bedingungen zur Trennung von Milcheiweiß und teilweise hydrolysierten Proteinen durch kontinuierliche Elektrophorese auf Filterbogen ermitteln R. F. PETERSON und L. W. NAUMAN[1]. Die Trennung von α,β- und γ-Casein, α-Lactalbumin und β-Lactoglobulin und der Peptide, die bei der Einwirkung von Trypsin auf β-Casein entstehen, wird beschrieben. Genaue Versuchsbedingungen sind dem Original zu entnehmen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 42—51 (1960). Eastern Regional Res. Lab., Philadelphia, Pa. (USA). URSULA BAUMANN

Die Anwendung der fraktionierten Enteiweißung von Blutserum bei der Bestimmung löslicher Eiweißfraktionen beschreibt S. TUREK[1] und vergleicht die Ergebnisse mit denen, die bei direkter Enteiweißung gewonnen werden. Es zeigt sich, daß pathologische Abweichungen (z. B. durch Leberschäden) des Gehaltes an löslichen Eiweißstoffen durch die fraktionierte Fällung besser erfaßt werden

können. — *Arbeitsweise. 1. Fraktionierte Enteiweißung.* Man läßt das Nüchternenblut 1 Std bei Zimmertemperatur stehen, zentrifugiert 5 min bei 2000 U/min und verdünnt 1,5 ml des Serums in einem 15 ml-Zentrifugenglas mit 6 ml kohlensäurefreiem Wasser. Man setzt ein Kühlrohr auf das Glas, stellt es genau 10 min in ein siedendes Wasserbad und kühlt es dann unter fließendem Wasser ab. Nach 10 min setzt man 0,15 ml 1,75 n (10%ige) Essigsäure zu, rührt um und gibt noch 0,15 ml 10%ige Natriumsulfatlösung zu. Man schüttelt um und zentrifugiert 10 min bei 3500 U/min. 5,2 ml der überstehenden Lösung versetzt man in einem kleinen Zentrifugenglas mit 0,6 ml 5,8 n Perchlorsäure, rührt um und zentrifugiert nach 10 min bei 3500 U/min. Im filtrierten Zentrifugat bestimmt man die löslichen Eiweißstoffe entweder colorimetrisch nach FOLIN-CIOCALTEAU[2] oder polarographisch[3]. — *2. Direkte Enteiweißung.* Man denaturiert die Eiweißstoffe in 1,5 ml Serum wie oben beschrieben. Nach dem Abkühlen setzt man der Probe 0,15 ml Wasser und 0,15 ml 10%ige Natriumsulfatlösung zu (keine Ausflockung) und gibt dann 0,9 ml 5,8 n Perchlorsäure in die Lösung. Nach genau 10 min zentrifugiert man bei 3500 U/min und verwendet das filtrierte Zentrifugat zur Bestimmung der löslichen Fraktionen.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 689—694 (1960). Hygien. Inst., Fak. f. Kinderheilkunde, Univ. Prag (ČSSR). — [2] HERRIOTT, R. M.: J. gen. Physiol. **19**, 283 (1935). — [3] BRDIČKA, R.: Research **1**, 25 (1947). URSULA BAUMANN

Die Verwendung von DEAE-Cellulose (Diäthylaminoäthyl-Cellulose) zur Trennung von Proteinen aus Hühnereiweiß und anderem biologischem Material beschreibt S. MANDELES[1]. Bei der Chromatographie des *Hühnereiweißes* und *Dotters* wird eine detailliertere Fraktionierung erreicht als bei der Elektrophorese. Der Nachweis von Fermenten in den anderen Präparaten (siehe unten) gelingt nicht in allen Fällen einwandfrei. — *Arbeitsweise.* Man wäscht die Cellulose auf einer Fritte nacheinander mit 0,1 n Salzsäure, 1 m Natriumchloridlösung, Wasser, 1 m Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser, 1 m Sodalösung, Wasser, 0,1 n Natronlauge, Wasser, Äthanol und Wasser. Dann suspendiert man in Wasser, läßt über Nacht stehen und füllt mit dem in 0,1 n Natronlauge suspendierten Material Säulen von 2,5 cm ⌀ und 40 cm Länge. Man wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion nach und läßt eine 0,02 m Glykokollösung durchlaufen. Die blaue Zone, die dabei erscheint, muß bei gleichmäßiger Packung der Kolonne scharf abgegrenzt sein. Man gibt nun das zu untersuchende Material auf die Säule und eluiert kontinuierlich mit einem Gemisch von 0,02 m Glykokollösung (im Mixer) und Lösungen von Glykokoll, Kaliumhydrogenphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat, Natriumchlorid und Salzsäure wechselnder Molarität im Vorratsgefäß. Die Durchlaufgeschwindigkeit soll 2 ml/min betragen. Die Fraktionen (10 ml) fängt man mit einem Fraktionssammler auf und mißt ihre Extinktion bei 280 nm. Untersucht werden: *Eiereiweiß* auf freie SH-Gruppen, Lysozym, Conalbumin, Ovomucoid und Avidin, die Livetin-Fraktion des *Eidotters*, *Muskelextrakt* (Brustmuskel von Küken) nach Dialyse gegen Wasser auf Phosphorylase, Phosphoglucose-Isomerase, Aldolase und Adenylat-Kinase, *Kohlextrakt* auf Apyrase, anorgan. Pyrophosphatase und saure Phosphatase sowie zwei Stämme von *Escheria coli* (ATC 11246 und 6-204-55).

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 256—264 (1960). Western Reg. Res. Lab., Albany, Calif. (USA). URSULA BAUMANN

Die Trennung der Lipoproteine des menschlichen Serums mit verschiedenen Methoden (Papierchromatographie, Ultrazentrifugieren, Elektrophorese, Kombination von Chromatographie und Zentrifugieren) vergleichen H. J. MCDONALD, L. J. BANASCAK und J. Q. KISSANE[1]. Es wird festgestellt, daß sowohl beim Ultra-

zentrifugieren, als auch bei der Chromatographie und der Elektrophorese zwei Fraktionen auftreten (α- und β-Lipoproteine), die mit Sudanschwarz B sichtbar gemacht und densitometrisch analysiert werden können. Das Verhältnis β-Lipoprotein/α-Lipoprotein stimmt bei allen Methoden überein. Anfärben des Serums vor der Trennung liefert dieselben Chromatogramme. Durch Kombinieren von Chromatographie und Zentrifugieren erhält man in kurzer Zeit (10—30 min) gute Chromatogramme. Das Verlaufen der Zonen wird verhindert, indem man Schlitze in das Rundfilter schneidet. Bei allen chromatographischen Operationen verwenden Verff. statt des früher gebrauchten Veronal-Oxalat-Citrat-Puffers einen Phosphatpuffer p_H 8,6 (7,08 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ und 0,033 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ zu 1 Liter in Wasser gelöst) als stabile und ein Gemisch von Puffer und Isopropylalkohol (60:40) als mobile Phase. Als Vergleichssubstanz dient Bromphenolblau, das auch zum Anfärben benutzt wird.

[1] Analyt. Biochem. (N. Y.) **1**, 44—59 (1960). Dep. of Biochem., Graduate School and Stritch School of Med., Loyola Univ., Chicago, Ill. (USA).

Ursula Baumann

Über spektrophotometrische Titration und UV-Differenzspektren von Myosin und Meromyosinen berichtet A. Stracher[1]. Myosin, L- und H-Meromyosin, für deren Gewinnung Verf. etwas modifizierte Verfahren angibt, werden im wesentlichen nach C. C. Bigelow und M. Ottensen[2] spektrophotometrisch titriert, indem $\Delta D_{295\,nm}$ (Extinktion beim Versuchs-p_H-Wert minus Extinktion bei p_H 7) gegen den p_H-Wert aufgetragen wird. Die UV-Differenzspektren (bei An- und Abwesenheit von Harnstoff) mißt Verf. bei 287 nm und trägt die negative Differenz ($-\Delta D_{287\,nm}$) gegen den p_H-Wert auf. Die in Frage stehenden Eiweißkörper unterwirft Verf. der Andauung mit Trypsin (Substrat-Fermentgewichtsverhältnis = 250:1) und stoppt mit Trypsininhibitor aus Soja. Verf. findet anomale Tyrosylreste bei Myosin und L-Meromyosin, während H-Meromyosin normale aufzuweisen scheint. Die Befunde werden diskutiert.

[1] J. biol. Chemistry **235**, 2302—2306 (1960). Dep. Biochem., State Univ. New York College Med., Brooklyn, N. Y. (USA). — [2] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **32**, 574 (1959); vgl. diese Z. **175**, 239 (1960).

E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung der Gärungscitronensäure benützt J. Bártfay[1] die Pentabromaceton-Methode[2] mit der Änderung, daß zum Auflösen des Pentabromacetons statt Petroläther Chloroform verwendet wird, welches ein bedeutend besseres Lösungsmittel ist und auch andere Vorteile besitzt.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **15**, 566—567 (1960) [Ungarisch]. Gärungstechn. Forsch.-Inst., Budapest (Ungarn). — [2] Pucher, G. W., C. C. Sherman u. H. B. Vickery: J. biol. Chemistry **113**, 235 (1936).

J. Plank

Trennung und Bestimmung von Zuckerphosphaten aus Gewebsextrakten (hier *Fischmuskel*) beschreiben N. R. Jones und J. R. Burt[1]. Man neutralisiert die stark sauren Extrakte, bringt sie auf Dowex 1-x8 (Chlorid)-Kolonnen und eluiert mit einer Lösung, die abnehmende Mengen Tetraborat und steigende Mengen Chlorid und Säure enthält. Im Eluat werden die Hexosephosphate nach der Anthron-Methode[2], die Pentosephosphate nach der Orcin-Methode[3] bestimmt. — *Ausführung. Apparatur.* Man füllt eine 70 × 1,8 cm-Kolonne mit einer Suspension von Dowex 1-x8 (Chlorid, 200—400 mesh) in Wasser. Die feste Füllung soll 53 cm hoch sein. Man wäscht das Harz mit 2 n Natronlauge chloridfrei, dann mit 500 ml 2 n Salzsäure, und mit Wasser wieder chloridfrei. Man wiederholt diese Prozedur, bis das Eluat bei 260 nm nicht mehr absorbiert. Zur Gradientelution enthält das

Mischgefäß (mit Rührer) 1 l einer 0,01 m Natriumtetraboratlösung, die 0,0484 molar an Chloridionen ist (Zugabe einer entsprechenden Menge 2 m Kaliumchlorid-Lösung, die 0,2 n Salzsäure enthält). Das Vorratsgefäß (2 l-Scheidetrichter), ist mit 0,19 m Chloridlösung, hergestellt durch Verdünnung der oben angeführten Kaliumchlorid-Lösung, gefüllt. Man stellt den Durchlauf so ein, daß 6—10 10 ml-Fraktionen/Std anfallen. Die Apparatur soll in einem Kühlraum (1—2° C) stehen. — *Extraktion des Gewebes.* Man homogenisiert 20 g Muskelgewebe mit 2 Volumina 0,6 n Perchlorsäure, filtriert bei 0° C und stellt den p_H-Wert des Filtrats mit 5 n Kalilauge auf 7,4 ein. Nach 30 min (0° C) filtriert man vom Perchlorat ab und bringt den Extrakt auf die Säule auf. Man wäscht zunächst so lange mit Wasser nach, bis die Extinktion der abfließenden Flüssigkeit bei 260 nm weniger als 0,01 beträgt. Dann schließt man Misch- und Vorratsgefäß an und entnimmt mit Hilfe eines Fraktionssammlers 140 10 ml-Proben, deren Extinktion bei 260 nm man bestimmt, um die Peaks der Phosphate zu lokalisieren. Mit 2 ml jeder Fraktion führt man die quantitative Bestimmung[2,3] aus.

[1] Analyst **85**, 810—814 (1960). Dep. of Sci. and Ind. Res., Torry Res. Station, Aberdeen (England) — [2] Fairbairn, N. J.: Chem. and Ind. **1953**, 86 — [3] Le Page, G. A., in Umbreit: „Manometric Techniques and Tissue Metabolism", 2. Auflage, S. 185, Burgess Co., Minneapolis 1949. Ursula Baumann

Nachweis und Bestimmung von N-phthalylglutaminsäureimid (Thalidomid, Contergan, Softenon) im Blut und in nichtbiologischen Flüssigkeiten, beschreiben R. Beckmann und H. H. Kampf[1]. — *Nachweis.* Man chromatographiert die gelöste Probe aufsteigend auf Schl. & Sch. 2043b mit Dimethylformamid-Methanol-Wasser (25:70:5) und besprüht das Chromatogramm mit 2 m alkal. Hydroxylaminlösung und 0,37 m Eisen(III)-chloridlösung[2]. Der R_f-Wert des Thalidomids beträgt 0,83. Diese *Hydroxamsäure-Reaktion* (rot-violette Färbung) kann in Abwesenheit störender Substanzen auch in Lösung durchgeführt[3] und zur quantitativen Bestimmung ausgewertet werden (siehe unten). — *2. Quantitative Bestimmung im Blut.* Man schüttelt 10 ml heparinisiertes Nüchternenblut 3 mal mit je 40 ml Chloroform 10 min und dampft die vereinigten Chloroformextrakte im Vakuum zur Trockne ein. Den Rückstand erwärmt man 2 mal mit je 4 ml 0,1 n Salzsäure, filtriert (die Filter sollen vor Gebrauch mehrmals mit Wasser und 0,1 n Salzsäure gewaschen werden) und mißt die Extinktion in 3 ml des Filtrates bei 220 nm in einer 1 cm-Küvette gegen 0,1 n Salzsäure (E_2). Dann gibt man 0,5 ml 1 n Natronlauge zur Meß- und Vergleichslösung und mißt nach 10 min die Extinktion erneut (E_1). Die Werte werden nach Abzug eines entsprechenden Blutblindwertes von der Extinktion E_2—E_1 einer Eichkurve entnommen, die man mit einer Lösung von 10 mg Thalidomid in 10 ml Dioxan aufstellt. Die entsprechenden Verdünnungen stellt man durch Zugabe von 0,1 n Salzsäure her. — *3. Quantitative Bestimmung in nichtbiologischen Flüssigkeiten.* Man dampft die zu untersuchende Lösung zur Trockne ein, setzt 1 ml alkal. Hydroxylaminlösung (siehe unten), 2,5 ml verdünnte Eisenperchloratlösung (siehe unten) und 0,5 ml absoluten Alkohol zu und mißt die Extinktion nach 15 min bei 530 nm in 2 cm-Küvetten. Die Farbe ist etwa 1 Std haltbar. Diese Methode ist 30 mal weniger empfindlich, als die oben beschriebene. — *Alkalische Hydroxylaminlösung.* Man löst 2 g salzsaures Hydroxylamin in 2,5 ml Wasser und füllt mit absolutem Äthanol auf 50 ml auf. Diese Lösung (*A*) ist im Kühlschrank 3 Wochen haltbar. Man löst 4 g Natriumhydroxid in 2,5 ml Wasser und füllt mit absolutem Äthanol auf 50 ml auf. Diese Lösung (*B*) muß täglich frisch bereitet werden. Man mischt gleiche Volumina *A* und *B* und zentrifugiert das ausfallende Kochsalz ab. — *Eisenperchloratlösung.* Man löst 0,8 g Eisendraht in der Wärme in 10 ml 70%iger Perchlorsäure und füllt mit absolutem Äthanol auf

100 ml auf. (Die Lösung ist im Eisschrank haltbar.) Vor der Messung verdünnt man 4 ml dieser Vorratslösung mit 3,5 ml 70%iger Perchlorsäure und füllt mit absolutem Äthanol auf 100 ml auf.

[1] Arzneimittel-Forsch. **11**, 45—47 (1961). Biochem. und analyt. Abt., Chemie Grünenthal GmbH, Stolberg/Rheinland. — [2] SHEPPARD, H., B. S. D'ASARE u. A. J. PLUMMER: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 681 (1956). — [3] SNYDER, F., u. N. STEPHENS: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **34**, 244 (1959).

URSULA BAUMANN

Eine Methode zur Bestimmung von Neuramin(Sialin)säure, Glucose und Fructose in der Cerebrospinalflüssigkeit geben N. M. PAPADOPOULOS und W. C. HESS[1] an. Es handelt sich um eine Modifikation der Orcinmethoden[2,3]. Die hier auftretenden, nicht unerheblichen Fehler durch Mitbestimmung von Glucose und Fructose schalten Verff. aus, indem sie die beiden Hexosen getrennt bestimmen und die Summe ihrer Werte abziehen. — *Ausführung.* 0,5 ml Liquor verdünnt man mit Wasser auf 2 ml, versetzt mit 2 ml Orcinreagens (siehe unten), erhitzt 15 min in einem kräftig kochenden Wasserbad und kühlt 5 min in einem Eisbad. Man mischt dann gut mit 5 ml Isoamylalkohol, zentrifugiert 1 min bei 1500—2500 U/min und mißt die Extinktion der organischen Phase bei 570 nm gegen einen ebenso behandelten Reagensblindansatz. — *Bestimmung der Fructose* mit Resorcin nach J. H. ROE[4]. 0,5 ml Liquor, mit Wasser auf 2 ml verdünnt, mischt man mit 2 ml Resorcinreagens (siehe unten) und 6 ml 30%iger Salzsäure, erhitzt 10 min in einem Wasserbad von 80° C, kühlt 5 min in Wasser auf Raumtemperatur und mißt die Extinktion bei 515 nm gegen einen ebenso behandelten Reagensblindansatz. — *Bestimmung der Glucose* mit Glucoseoxydase nach J. D. TELLER[5]. Man verdünnt 0,1 ml Liquor mit Wasser auf 2,5 ml, mischt mit 2,5 ml Fermentmischung (siehe unten), erwärmt genau 10 min in einem Wasserbad von 28° C, stoppt die Reaktion unverzüglich mit 0,1 ml 4 n Salzsäure, läßt 5 min auf Raumtemperatur abkühlen und mißt die Extinktion bei 400 nm gegen einen ebenso behandelten Blindansatz mit Wasser. An Hand von Standardkurven der beiden Hexosen ermittelt man die Werte der beiden hier angeführten Methoden, die denen entsprechen, die die beiden Zucker mit der Orcinmethode geben. Diese Werte zieht man von der zuerst angegebenen (Orcin-)Methode ab und erhält so den Gehalt an Neuraminsäure. Wenn man eine Fällung mit Äthanol einschaltet (2 ml Liquor + 10 ml 95%iges Äthanol), kann man auch die an Eiweiß gebundene Neuraminsäure nach Auflösen der Fällung in Wasser bestimmen, die Differenz zur oben angegebenen Methode ergibt die freie Neuraminsäure. Verff. finden in mg/100 ml Durchschnittswerte von 1,8 Gesamt-, 0,70 gebundene und 1,12 freie Neuraminsäure. Die Werte stimmen recht gut mit denen der Ionenaustauschmethode von L. SVENNERHOLM[6] überein. — *Orcinreagens.* In einem 50 ml-Meßkolben versetzt man 100 mg Orcin mit 40,7 ml konz. Salzsäure, gibt 1 ml 1%ige wäßrige Eisen(III)-chloridlösung hinzu und füllt mit Wasser zur Marke auf. — *Resorcinreagens.* 100 mg Resorcin und 250 mg Thioharnstoff löst man in Eisessig zu 100 ml. — *Glucoseoxydase-Enzymmischung.* 125 mg Glucoseoxydase (roh, käuflich) und 5 mg Meerrettichperoxydase löst man in 90 ml 0,005 m Phosphatpufferlösung von p_H 7,0, versetzt mit 1 ml 0,5%iger äthanolischer o-Dianisidinlösung, füllt mit der Pufferlösung auf 100 ml auf und filtriert.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **88**, 167—171 (1960). Dept. Biol. Chemistry, Georgetown Univ. Schools of Med. and Dent., Washington, D.C. (USA). — [2] WERNER, I., u. L. ODIN: Acta Soc. Med. Upsaliensis **57**, 230 (1952). — [3] SVENNERHOLM, L.: Arkiv Kemi **10**, 577 (1957); vgl. diese Z. **160**, 58 (1958). — [4] J. biol. Chemistry **107**, 15 (1934). — [5] Amer. chem. Soc. Abstr. 69 C, 130th Meeting (1956). — [6] Acta chem. scand. **12**, 547 (1958); vgl. diese Z. **168**, 398 (1959).

E. MÜLLER, Würzburg

Acetaldehydogene Steroide (AGS) in rohem lipophilem Harnextrakt und im Eluat nach Reinigung in einer Aluminiumoxidsäule haben L. Stárka und H. Brabencová an dem bei Oxydation mit Perjodsäure entwickelten Acetaldehyd polarographisch bestimmt, wobei man gleichzeitig auch eine Analyse derjenigen Corticoide ausführen kann, bei denen durch Oxydation der Seitenkette Formaldehyd entsteht. — *Vorschrift.* 25 ml Harn werden mit 12,5 g Ammoniumsulfat behandelt, nach dessen Auflösung wird 3mal mit je 12,5 ml Äther-Äthanol (3:1) extrahiert, die Extrakte werden vereint auf dem Wasserbad eingedampft. Der so erhaltene Rückstand wird mit 15 ml 0,1 n Ammoniumacetat-Pufferlösung (p_H 4,5) und 5000 E. β-Glucuronidase Light behandelt, das Enzym wird mit einigen Tropfen Chloroform aktiviert. 24 Std wird dann bei 37°C inkubiert, danach die Mischung 3mal mit je 10 ml Benzol extrahiert. Die vereinten Benzolextrakte werden 3mal mit je 8 ml 1 n Natronlauge mit 25% NaCl, dann 3mal mit je 8 ml Wasser gewaschen, schließlich wird die Benzolphase zur Trockne abgedampft. Der in 0,2 ml Methanol (mit Dinitrophenylhydrazin gereinigt) aufgenommene Rückstand wird mit 0,5 ml 0,06 m Perjodsäurelösung in 0,4 n Schwefelsäure versetzt und im geschlossenen Röhrchen 1 Std im Dunkeln aufgehoben, dann zur Entfernung überschüssiger Perjodsäure und von Sauerstoff mit 0,2 ml etwa 1,3 m Lithiumhydrogensulfitlösung versetzt (hergestellt durch Sättigen von 0,8 n LiOH-Lösung mit SO_2), gemischt, danach 1 min mit 1 ml 0,8 n LiOH-Lösung und mit Wasser auf 5 ml aufgefüllt. Nach 1 min wird polarographiert (t = 2,14 sec, m = 3,05 mg/sec in 0,1 n LiOH-Lösung bei 20°C und 60 cm Hg-Säule). — Wird die Säulenchromatographie nach M. I. Stern[2] ausgeführt, so wird die Pregnan-3α,17α, 20α-triol-Fraktion durch 12 ml Benzol, welches 10% Äthanol enthält, eluiert, das Eluat zur Trockne abgedampft und in 0,2 ml Methanol aufgenommen. — Die Stufe des Acetaldehyds bei −1,6 V ist von der des Formaldehyds bei −1,77 V deutlich getrennt. Die Stufenhöhen sind von Temperatur und p_H-Wert (9,4—11,1) abhängig, zur Vermeidung von Aldehydkondensationen muß unverzüglich nach Oxydation polarographiert werden. Die Stufenhöhe für Acetaldehyd, für 2,3-Butylenglykol (als Bezugssubstanz) und für das o. a. Pregnantriol nach der beschriebenen Analysenmethode ist dem Gehalt bis zu 15 μg/ml direkt proportional. Die Ergebnisse bei Analyse der Eluierfraktion sind zuverlässiger, stets aber etwas niedriger, was auf Anwesenheit anderer AGS im Rohextrakt zurückgeführt wird.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 423—430 (1960). Forschungs-Inst. f. Endokrinologie, Prag (ČSSR). — [2] J. Endocrinology **16**, 180 (1957). K. Cruse

Bei Versuchen zur oscillographischen Polarographie hochpolymerisierter Desoxyribonucleinsäure nach dem Heyrovský-Verfahren (dE/dt-E-Oscillogramm) hat E. Palečeк[1] festgestellt, daß sie sich in 1 m Ammoniumformiatlösung gut an einem anodischen Einschnitt nachweisen läßt, und daß dieser Einschnitt auch bei Desoxyguanylsäure beobachtet wird, womit der Einschnitt als Charakteristikum einer Desoxyguanylsäurebindung im Polymerisat zu deuten ist. Wird eine mit verdünnter Salzsäure (p_H 1,6, 37°C) und von Adenin und Guanin befreite Probe untersucht, so tritt dieser Einschnitt nicht mehr auf, sondern ein kathodischer wie bei Desoxycytidylsäure, die somit in nicht denaturierter Probe sterisch geschützt liegt. Die Verhältnisse liegen ähnlich in 1 m NaOH-Lösung, in 2 m NaCl-Lösung zeigen Desoxyribonucleinsäure und Apurinsäure sehr ähnliche Oscillogramme. — Da Proteine in Co- und Ni-Lösungen von Desoxyribonucleinsäure getrennte Einschnitte liefern, können erstere auch bei großem Überschuß der letzteren simultan bestimmt werden.

[1] Nature (London) **188**, 656—657 (1960). Inst. Biophysics, Tschechoslov. Akad. Wiss., Brünn (ČSSR). K. Cruse

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung bakterieller Mucopolysaccharasen geben H. I. Nakada, J. B. Wolfe, L. I. Hochstein und A. J. Andreoli[1] an. — *Ausführung. 1. Bakterienchondroitinase; a) bei p_H 7,9.* In eine Quarzküvette von 1 cm Lichtweg gibt man 0,1 ml auf p_H 7,9 eingestellte Kaliumchondroitinsulfatlösung (6 mg/ml), 0,7 ml 0,25 m Trishydroxymethylaminomethan-Salzsäurepufferlösung von p_H 7,9, die zu prüfende Enzymlösung und füllt mit Wasser auf 2 ml auf. Blindansätze ohne Enzym oder ohne Substrat, letzteres besonders bei Rohfermenten, laufen mit. Nach Enzymzusatz mißt man einige Minuten lang die Extinktion etwa jede Minute bei 232 nm. Wegen des hohen Extinktionskoeffizienten ungesättigter Disaccharide kann man auch bei höheren Wellenlängen bis zu 255 nm messen. *b) Saure Methode.* In ein Reagensglas gibt man 0,1—1 ml Kaliumchondroitinsulfatlösung (siehe oben), 0,3 ml obiger Pufferlösung, Enzymlösung und Wasser ad 2 ml. In geeigneten Zeitintervallen pipettiert man 0,1 ml Proben in 1,9 ml Kaliumchlorid-Salzsäurepufferlösung von p_H 1,8 oder in 95%igen Alkohol, der an Salzsäure etwa 0,1 n ist. Etwa ausfallendes Eiweiß zentrifugiert man ab und mißt die Extinktion bei 232 nm, wobei der zur Zeit 0 abgelesene Wert als Blindwert fungiert. Die Extinktion ändert sich innerhalb 1 Woche nicht. Diese Methode ist besonders geeignet bei sehr vielen Untersuchungen, bei hoher Substratkonzentration oder bei Untersuchungen mit Rohfermenten bzw. Gesamtzellpräparaten. — *2. Bakterienhyaluronidasen.* Die beiden obigen Verfahren lassen sich auch hier mit dem Unterschied anwenden, daß man eine 0,25 m Natriumacetatpufferlösung von p_H 6,0 und als Substrat 0,2 ml Hyaluronsäurelösung (3 mg/ml) benutzt. Bei verdünnten Enzymlösungen kann zur Fermentstabilisierung bis zu 0,5% Gummi arabicum zugesetzt werden.

[1] Analyt. Biochem. (N. Y.) **2**, 168—177 (1960). Scripps Clinic Res. Found., La Jolla, und Univ. South. Calif. School Med., Los Angeles, Calif. (USA).

E. Müller, Würzburg

Einen optischen Test zur Bestimmung der alkalischen Phosphatase im Serum beschreiben F. Fischer und G. Siebert[1]. Er beruht darauf, daß die Phosphatase aus Phospho-enol-Pyruvat Pyruvat freimacht. Das Pyruvat wird in Gegenwart von Diphosphopyridinnucleotid (DPNH) unter Einwirkung von Lactatdehydrogenase zu Lactat hydriert. Diese Reaktion wird spektrophotometrisch verfolgt. — *Arbeitsweise.* Man pipettiert in eine 10 mm-Küvette nacheinander 0,18 ml Wasser, 1,50 ml Diäthanolamin-Puffer p_H 8,5 (siehe unten), 1,00 ml $3 \cdot 10^{-2}$ m Phospho-enol-pyruvat-Lösung (siehe unten) 0,10 ml $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m DPNH-Lösung (siehe unten) und 0,02 ml unverdünnte Lactatdehydrogenase-Suspension (5 mg Protein/ml). Man beobachtet die Lösung im Spektrophotometer, bis sich die Lichtmarke nicht mehr verschiebt (3—4 min), setzt 0,20 ml Serum zu und mißt nach 5 min 20 min lang die Änderung der Extinktion bei 340 nm gegen den Leerwert (Extinktion einer Lösung ohne DPNH, Lactosedehydrogenase und Serum.) Die Versuchstemperatur muß 37° C betragen. Eine Phosphatase-Einheit errechnet sich dann zu: Extinktion Leerwert—Extinktion 20 min · 7,15. — *Diäthanolamin-Puffer.* Man löst 21,03 g Diäthanolamin zu 1000 ml und stellt den p_H-Wert 8,5 bei 37° C durch Zugabe von Salzsäure ein. — *Phospho-enol-pyruvat.* Man löst 446,3 mg des kristallisierten Barium-Silber-Salzes (Boehringer) in 4,0 ml 1 n Salpetersäure, fällt das Barium durch Zugabe von 1,0 ml 1 m Natriumsulfatlösung, das Silber mit 1,0 ml Natriumchloridlösung und zentrifugiert. Man stellt mit 1 n Natronlauge auf p_H 8,5 ein und füllt mit Wasser auf 20,0 ml auf. Die Konzentration wird nochmals genau bestimmt und die Lösung auf $3 \cdot 10^{-2}$ m verdünnt. — *DPNH-Lösung.* Man löst 39,94 mg des Dinatriumsalzes (Boehringer) in 3 ml Wasser.

[1] Klin. Wschr. **39**, 202—204 (1961). Univ.-Kinderklinik, Heidelberg und Physiol.-Chem. Inst., Univ. Mainz.

Ursula Baumann

5. Toxikologische Analyse

In einer Arbeit über die spektrographische Untersuchung kleiner Proben mit einem Verfahren hoher Empfindlichkeit beschreibt W. A. CREGEEN[1] die bekannte Analysenmethode von R. MANNKOPFF und C. PETERS[2]. Bei dieser wird die Probe im Gleichstromdauerbogen auf Kohleelektroden aus der Kathode verdampft und angeregt, und die Entladung so auf den Spektrographenspalt abgebildet, daß eine Auswertung der in der Zone der Kathodenglimmschicht mit besonders hoher Empfindlichkeit erscheinenden Spektrallinien möglich ist. Die Anwendung der Untersuchungsmethode *für forensische Zwecke*, speziell die *Untersuchung von Autolacken* wird behandelt und besonders dahingehend geprüft, ob Anregung aus der Anode oder aus der Kathode höhere Empfindlichkeit ergibt. Die letzte erweist sich für die Mehrzahl der Elemente als günstiger. Gegenüber normalen spektrographischen Nachweisverfahren ergibt sich eine etwa 10fache Steigerung der Empfindlichkeit.

[1] J. forensic Sci. **5**, 226—235 (1960). Attorney-General's Lab., Toronto (Canada). — [2] Z. Physik **70**, 444 (1931). J. VAN CALKER

Die Bestimmung von Blausäure nach der Seifertschen Testfleckenmethode[2] wird von M. HEINZE-WEISS[1] überarbeitet. Die nicht immer befriedigende Reproduzierbarkeit der Ergebnisse läßt sich verbessern, wenn nicht mehr als 4 Papiere (6 × 6 cm) in 50 ml der Seifertschen $FeSO_4$-Lösung gelegt werden. Nach dem Aufhängen wird die sich am unterem Rand ansammelnde Flüssigkeit mit Filterpapier abgetupft. Die Papiere werden 2 Std bei 18—20°C getrocknet, dann 55—60 sec in Natronlauge gelegt und anschließend, nachdem die überschüssige Natronlauge abgestreift wurde, im Trockenschrank erst 30 min bei 25—27°C getrocknet. Im Laufe 1 Std wird die Temperatur auf 31—32°C gesteigert und 3—4 Std gehalten. Die Papiere sind über $CaCl_2$ im Dunkeln bis zu 6 Wochen haltbar. Das zu untersuchende Gas wird mittels einer Mariotteschen Flasche — nicht Wasserstrahlpumpe — durch das Papier gesaugt. Es soll dabei etwas Luft mit eindringen, damit das Papier nicht zu feucht wird. Anschließend wird das Papier in Salzsäure gebadet, wobei es vollständig eintauchen muß. 4—9 μg CN^- können so mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ ermittelt werden, bei kleineren Mengen werden die Fehler größer. 3—0,5 μg CN^- sind noch bestimmbar.

[1] Arch. Toxikol. **18**, 368—370 (1960). Inst. f. Botanik, Landw.-Gärtner. Fak., Humboldt Univ. Berlin. — [2] SEIFERT, P.: Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **41**, 441 (1952); Mod. Meth. Pflanzenanalyse **4**, 676 (1956). G. DENK

Über die Problematik der toxikologischen Prüfung der in der Lebensmitteltechnologie verwendeten Konservierungsstoffe *Borsäure, Hexamethylentetramin, Sorbinsäure, Benzoesäure, Nitrit* und *schwefelige Säure* berichtet P. MARQUARDT[1] in einem Übersichtsreferat. Diskutiert werden außerdem die physiologischen Reaktionen der Konservierungsstoffe im tierischen und menschlichen Organismus.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **57**, 1—8 (1961). R. FRESENIUS

Berichtigung

In der Arbeit von H. BALLCZO[1] *Die besten Möglichkeiten zur Fluorbestimmung organischer Verbindungen* muß die Unterschrift zu Abb. 1 auf Seite 111 statt Universalbombe nach WURZSCHMITT heißen: Mikrobombe aus Nickel nach F. E. BEAMISH.

[1] Diese Z. **181**, 110—122 (1961).